

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



### A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

### Consignes d'utilisation

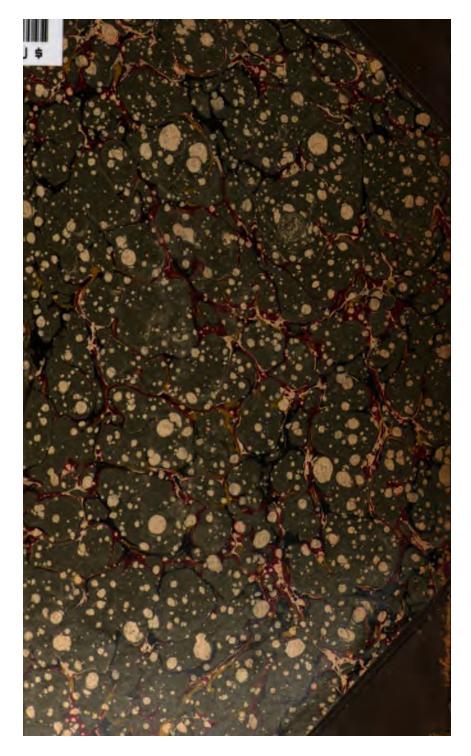
Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + Ne pas procéder à des requêtes automatisées N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + Rester dans la légalité Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

#### À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse http://books.google.com



Ber. 25.6

Ibarvard Medical School



Bowditch Library
The Gift of

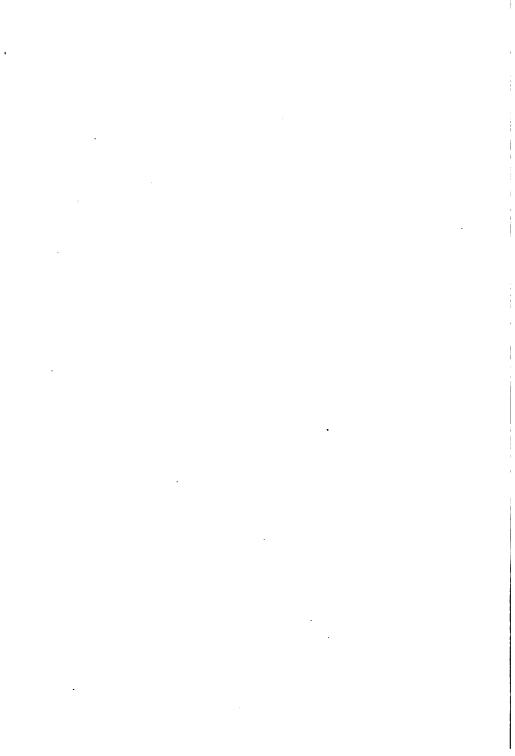
Prof. Edward S. Wood

SCIENCE CENTER LIBRARY

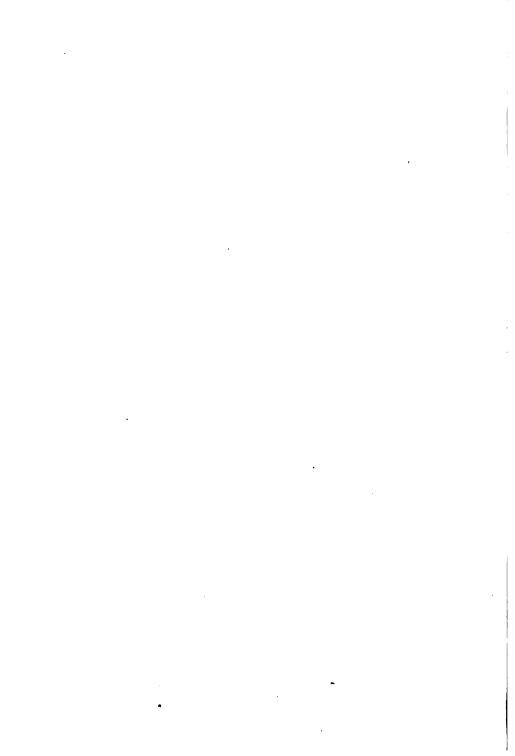


. . •

Dr EDWARD S. WOOD, HARVARD MEDICAL SCHOOL, BOYLETON STREETS BOSTON.



| • |   |   |   |
|---|---|---|---|
|   |   |   | · |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   | • |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   |   |   |
|   |   | • |   |



# **JOURNAL**

# DE PHARMACIE

# ET DE CHIMIE

SIXIÈME SÉRIE

TOME SEPTIÈME

IMPRIMERIE E. FLAMMARION, 26, RUE RACINE, PARIS.

# **JOURNAL**

DE

# PHARMACIE ET DE CHIMIE

(FONDÉ EN 1809)

RÉDIGÉ PAR

MM. PLANCHON, RICHE, JUNGPLEISCH, PETIT, VILLEJEAN, BOURQUELOT et MARTY

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

DES SOCIÉTÉS DE THERAPEUTIQUE ET DE BIOLOGIE

UNE REVUE MÉDICALE

PAR MM. DE BEURMANN & CHARRIN

E 7

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE ET DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER
PAR MM. JUNGPLEISCH, BOURQUELOT, VILLEJEAN & GUINOCHET

RÉDACTEUR PRINCIPAL : M. RICHE

Sixième Série.

TOME SEPTIÈME

PARIS

MASSON ET C'e, ÉDITEURS LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE 120, boulevard Saint-Germain.

1898

MARYLAND UNIVERSALTY

MARYLAND UNIVERSALTY

LIBRARY

LIBRARY

HARVING UNIVERSITY CHEMICAL LABORATORY

.

## **JOURNAL**

# DE PHARMACIE

# ET DE CHIMIE

VIº SÉRIE. — TOME VII. — ANNÉE 1898, 100 PARTIE.

### TRAVAUX ORIGINAUX

Contribution à l'étude des glycérophosphates; par M. A. As-TRUC, interne des hopitaux de Montpellier (1).

En m'occupant du dosage acidimétrique de l'acide phosphorique et des phosphates, en vue d'un travail d'ensemble qui sera publié sous peu, j'ai été amené à déterminer les conditions dans lesquelles il faut se placer pour doser rapidement, et d'une façon suffisamment exacte, l'acide phosphorique des glycérophosphates.

Mes recherches ont porté sur le glycérophosphate de chaux.

Le travail de M. Adrian, publie récemment dans le Journal de Pharmacie et de Chimie, m'engage à indiquer les résultats que j'ai obtenus jusqu'à ce jour.

Comme lui, j'ai étudié l'action des sels de l'acide glycérophosphorique sur certains réactifs colorants; mais j'ai cru devoir employer, et pour cause, l'héliantine et la phtaleine.

M. Joly a indique l'action exercée par les divers phosphates sur l'héliantine, le tournesol et la phtaléine. Les raisons qui lui ont fait rejeter l'emploi du tournesol pour

<sup>(1)</sup> Nous avons reçu cet article le 20 novembre 1897. L'abondance des matières nous a empêchés de le faire parattre au mois de décembre.

l'essai acidimétrique de l'acide phosphorique et des phosphates m'ont déterminé aussi à renoncer à son usage.

Comme M. Adrian, j'ai constaté que les glycérophosphates de chaux en solution sont alcalins au méthylorange. Ils se montrent tantôt acides, tantôt alcalins à la phtaléine. Les sels acides à ce réactif sont presque solubles sans résidu dans l'eau, les alcalins se dissolvent plus difficilement, et la solution est légèrement louche.

Si l'on admet que leur constitution correspond à la formule :

ces corps, que l'on pourrait comparer aux phosphates trimétalliques, devraient être alcalins à la phtaleine. Or, même, pour ceux qui ont une réaction alcaline, il m'a suffi d'ajouter à 10<sup>cc</sup> d'une solution contenant 2<sup>cc</sup> p. 100 de sel, une à deux gouttes d'une solution d'acide sulfurique à 5<sup>cc</sup>,082 p. 1.000 pour amener le virage. L'alcalinité de ces corps est donc toujours excessivement faible. Il faut remarquer, toutesois, que ceux qui sont acides exigent une quantité notable de soude pour la neutralisation.

Il n'en est plus de même, si l'on détermine la quantité d'acide sulfurique qu'il faut ajouter à 10<sup>ec</sup> des solutions de glycérophosphate, faites dans les conditions indiquées plus haut, pour avoir une réaction neutre au méthylorange.

En admettant la formule précédente, cette quantité devrait être représentée par l'équation :

2 Ph O 
$$Ca$$
 + SO' H' = SO' Ca  
+ (Ph O' C' H' O') Ca H'

c'est-à-dire qu'à une molécule d'acide sulfurique correspondraient exactement deux molécules d'acide phosphorique. C'est, en effet, exact, si on neutralise préalablement le glycérophosphate à la phtaléine. Mais, lorsqu'à une solution de glycérophosphate neutralisée à l'héliantine par un acide minéral, on ajoute goutte à goutte la quantité de soude nécessaire pour le virage à la phtaléine, cette quantité est proportionnelle à celle indiquée par l'une des deux formules suivantes

$$(Ph O^{4} C^{3}H^{7}O^{2})^{2} Ca H^{2}$$

$$+2 Na OH = (Ph O^{4} C^{3}H^{7}O^{2})^{2} Ca Na^{3} + 2 H^{2}O$$
ou
$$(Ph O^{4} C^{3}H^{7}O^{2})^{2} Ca H^{2} + 2 Na OH$$

$$= Ph O^{4} C^{3}H^{7}O^{2} Ca + Ph O^{4} C^{3}H^{7}O^{3} Na^{2} + 2 H^{2}O$$

Dans l'un et l'autre cas, à une molécule d'anhydride phosphorique doivent correspondre deux molécules de soude.

. Ce sont ces réactions qui m'ont servi de base pour l'évaluation très approximative de l'acide phosphorique de ces sels.

A un volume déterminé d'une solution de glycérophosphate, j'ai ajouté suffisamment d'acide sulfurique ou chlorhydrique pour avoir une réaction neutre au méthylorange; ensuite, au moyen d'une solution titrée de soude, j'ai évalué la quantité d'alcali à employer pour la neutralisation à la phtaléine.

D'après mes formules, il est facile de déduire de là la quantité de Ph<sup>2</sup>O<sup>8</sup> contenu dans la solution.

D'autre part, j'ai dosé l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésium. Pour cela, j'ai calciné un poids déterminé de glycérophosphate, j'ai épuisé les cendres par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et j'ai effectué le dosage par la méthode ordinaire.

Les résultats obtenus par ces deux procédés sont inscrits dans le tableau ci-dessous :

| Numéros d'ordre<br>des glycérophosph.<br>essayés. | Réaction<br>de ces sels<br>à la phtaléine. | Quantité<br>de Ph <sup>2</sup> O <sup>8</sup> p. 100<br>par Ph <sup>2</sup> O <sup>7</sup> Mg <sup>2</sup> . | Quantité<br>de Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup> p. 100<br>par mon procédé. |
|---|--|--|--|
| I.  | Acide.                                     | 317,20   | 30•,82   |
| 11.   | Alcalin.                                   | 24,31  | 230,72   |
| III.  | Acide.                                     | 28,52  | 28*,10   |
| · IV.   | Acide.                                     | .72  | 281,55   |
| v.  | Alcalin.                                   | 69,50  | 251,85   |

En admettant donc les formules que j'ai indiquées, un simple dosage acidimétrique permet d'évaluer la quantité d'acide phosphorique contenue dans un glycérophosphate de chaux.

Il est incontestable que si un glycérophosphate était falsifié par du phosphate disodique, ce procédé, pas plus que le dosage pondéral, ne mettrait sur la voie de la falsification. Un de ces sels, contenant une quantité notable de phosphate monocalcique, ou d'acide phosphorique, serait au contraire assez fortement acide à la phtaléine, et de plus, la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour virer au méthylorange serait loin d'être équivalente à la quantité de soude nécessaire pour ramener l'alcalinité à la phtaléine.

Il est étrange, toutefois, de voir le glycérophosphate de chaux se conduire vis-à-vis des réactifs précédents comme les phosphates bimétalliques.

Aussi, ai-je entrepris avec M. Imbert, dans le laboratoire duquel ce travail a été effectué, l'étude de la neutralisation, par les alcalis, de l'acide glycérophosphorique et d'un certain nombre d'éthers phosphoriques. Cette étude nous a donné déjà quelques résultats intéressants qui seront publiés plus tard. Dans le même laboratoire est entreprise également la détermination des chaleurs de neutralisation des éthers phosphoriques.

## Conclusions:

- 1º L'acide phosphorique des glycérophosphates peut être évalué très approximativement et très rapidement par le procédé que j'ai indiqué;
- 2º Les glycérophosphates de chaux paraissent se décomposer durant le cours de leur préparation. Cette décomposition se traduit par l'acidité à la phtaléine;
- 3º Il semble qu'un glycérophosphate de chaux non décomposé devrait exiger, pour virer au méthylorange, une quantité d'acide équivalente à la quantité de soude nécessaire pour virer alcalimétriquement à la phtaléine la même quantité de sel rendue neutre à l'héliantine.

Note complémentaire sur un nouveau mode de dosage de la caséine des laits; par M. G. Denigès.

J'ai montré dans un précédent travail (1) qu'on pouvait doser la caséine des laits, avec beaucoup de rigueur et une extrême rapidité, en utilisant la méthode cyanohydrargymétrique que j'ai fait connaître (2) et déterminant par reste le mercure non insolubilisé d'une solution titrée d'iodure mercurico-potassique, en milieu acétique, en présence d'une quantité mesurée de lait.

Ce procédé, appliquable à tous les laits connus, a toutefois le léger inconvénient, pour ceux de ces liquides qui sont riches en sels calcaires, de donner dans le titrage définitif, après alcalinisation par l'ammoniaque, un précipité floconneux pouvant empêcher un œil peu exercé de saisir nettement le trouble qui doit marquer la fin de la réaction.

J'ai bien indiqué, dans le mémoire cité, un moyen simple pour opérer en liqueur limpide; mais ce moyen nécessite une seconde filtration et quelques mesurages de liquides.

Je suis arrivé à éviter ce petit surcroît de travail par l'addition au lait, dans le premier essai, d'un peu d'oxalate d'ammoniaque qui, ainsi que je m'en suis assuré, ne perturbe en rien les résultats du dosage.

J'ai ainsi adopté le manuel opératoire définitif suivant :

1º Mettre 25<sup>cc</sup> de lait dans un matras jaugé de 200<sup>cc</sup>; ajouter 5<sup>cc</sup> d'une solution d'oxalate d'ammoniaque saturée à froid, 20<sup>cc</sup> d'une solution N/10 d'iodure mercurico-potassique (3), 2<sup>cc</sup> d'acide acétique, compléter le volume à

<sup>(1)</sup> Nouveau mode de dosage rapide et rigoureux de la caséine des laits. — Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, septembre 1896.

<sup>(2)</sup> Ibid., mai 1896.

<sup>(3)</sup> Cette liqueur, inaltérable, est faite en mettant dans un matras d'un litre, 13<sup>er</sup>,55 de chlorure mercurique pur, pulvérisé, ajoutant environ 100<sup>ec</sup> d'eau distillée froide et 36<sup>er</sup> d'iodure de potassium en cristaux. On agile jusqu'à dissolution totale et on complète le volume à 1.000<sup>ec</sup> avec de l'eau distillée.

200° avec de l'eau distillée et filtrer, en rejetant sur le filtre les premières portions écoulées.

- 2º Mesurer 100<sup>cc</sup> du filtrat limpide et les verser dans un vase à saturation d'environ 1/2 litre, placé sur un fond noir et dans lequel on aura mis au préalable 10<sup>cc</sup> d'une solution de cyanure de potassium, équivalente à la liqueur déci-normale argentique (ou d'un titre approché) et 12 à 15<sup>cc</sup> d'ammoniaque.
- 3º Ajouter goutte à goutte au mélange, en agitant, de l'azotate d'argent N/10 jusqu'à trouble permanent : soit  $q^{ee}$  ainsi employés.
- 4° D'autre part, mettre dans un autre vase à saturation  $10^{cc}$  de la même solution de cyanure, 12 à  $15^{cc}$  d'ammoniaque,  $10^{cc}$  d'iodure mercurico-potassique N/10 et  $100^{cc}$  d'eau. Verser la solution déci-normale d'argent jusqu'à louche persistant malgré l'agitation : soit  $c^{cc}$  (1).
  - (q-c) correspond à la caséine du lait examiné.
- 5° On exprime cette quantité en dixièmes de centimètres cubes et on se rapporte au tableau suivant établi expérimentalement et dans lequel, en regard des diveres valeurs de (q-c), se trouvent les doses de caséine correspondantes.

| Valeurs de <i>q-c</i><br>en dixièmes en<br>de <b>centimètr</b> es cubes. | Caséine<br>grammes,<br>par litre. | Valeurs de <i>q-c</i><br>en dixièmes en<br>de centimètres cubes. | Caséine<br>grammes,<br>par litre. |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 0  | 0                                 | 11   | 9                                 |
| 1  | 1                                 | 1 <b>2 .</b>   | 10                                |
| <b>2</b>   | 1,75                              | 13   | 11                                |
| <b>3.</b>  | 2,50                              | 14   | 12                                |
| 4  | 3                                 | <b>15</b>  | 13                                |
| 5  | 3,73                              | <b>16.</b>   | 14                                |
| 6  | 4,50                              | 17   | 15                                |
| 7  | 5,50                              | 18   | 16                                |
| 8  | 6,50                              | 19   | 17                                |
| 9  | 7,15                              | 20   | 13                                |
| 10   | 8                                 | 21   | 19                                |

<sup>(1)</sup> Ce quatrième temps de l'opération sera fait une fois pour toutes et le coefficient c obtenu sera le même tant qu'on se servira de la même solution cyanurée, préparée selon nos indications, c'est-à-dire alcalinisée avec 1 p. 100 de lessive de soude; on n'aura besoin de le contrôler que tous les mois.

| Valeurs de <i>q-c</i><br>en dixièmes<br>de centimètres cubes. | Caséine<br>en grammes,<br>par litre. | Valeurs de <i>q-c</i><br>en dixièmes<br>de centimètres cubes. | Caséine<br>en grammes,<br>par litre. |
|---|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 22  | . 20                                 | 35  | . 37                                 |
| 23  | . 21                                 | <b>36</b> .   | . 39                                 |
| 24  | . 22,25                              | 37  | . 40,50                              |
| 23  | . 23,50                              | 38  | 42,75                                |
| 26  | . 24,75                              | <b>39</b>   | 45                                   |
| 27  | . 26                                 | 40  | . 47                                 |
| <b>28</b> .   | . 27                                 | 41  | . 49                                 |
| 29  | . 28                                 | 42  | . 51,50                              |
| 30  | . 29,25                              | 43  | . 54                                 |
| 31  | . 30,75                              | 44  | . 57,20                              |
| <b>32.</b>  | . 32                                 | 45  | . 60                                 |
| 33  | . 33,50                              | 46  | . 62,50                              |
| 34  | •                                    |   | •                                    |

Exemple: On a trouvé, avec un lait de vache,  $q = 8^{cc}, 1$ : d'autre part  $c = 4^{cc}, 8$ ; on pose (q-c) = 81-48 = 33.

En se rapportant au tableau, on trouve qu'à la valeur de 33 correspond 33<sup>sr</sup>,50 de caséine par litre de lait essayé.

Sans avoir recours au tableau, et pour les besoins de la pratique, on peut déduire facilement, comme suit, la dose cherchée x de caséine à l'aide des valeurs de q-c.

Pour cela, quand (q-c) sera compris entre 9 et 24. on prendra:

$$x = (q-c) - 2,$$

c'est-à-dire qu'il suffira alors de retrancher la constante 2 du nombre de divisions (dixièmes de centimètres cubes) d'azotate d'argent obtenu en retranchant c de q pour avoir en grammes la proportion x de caséine contenue dans 1 litre de lait examiné. Quand (q-c) sera compris entre 25 et 32 inclus, on aura :

$$x = 1,25 (q \cdot c) - 8.$$

Enfin, pour (q-c) égal ou plus grand que 33, on prendra :

$$x=2(q-c)-33.$$

Les chiffres ainsi calculés ne différent de ceux du tableau de correspondance que de quantités inférieures aux erreurs d'expérience, ainsi qu'il est facile de s'en assurer.

Dans le cas où q-c est supérieur à 37, il est préférable de dédoubler le lait, la méthode étant beaucoup plus sensible pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées de caséine.

En opérant ainsi qu'il vient d'être dit, un dosage de caséine se fait en moins de cinq minutes.

# Examen chimique de la salive dans un cas de sialorrhée chez un épileptique; par M. E. Gerard.

Les travaux publiés jusqu'ici concernant l'examen chimique de la salive dans certains cas pathogiques sont peu nombreux; nous croyons utile de relater les recherches que nous avons faites dans ce sens pour un cas de sialorrhée chez un épileptique du service de M. le professeur Mossé de Toulouse. C'est du reste sur sa demande que nous avons procédé à cette étude.

M. U. Gautrand (1) a relaté dans une thèse intéressante les travaux faits, en particulier, sur les modifications du pouvoir saccharifiant de la salive provenant de malades atteints de différentes affections. Ces recherches ont été faites spécialement par MM. Salkowsky (2), Romaro (3), Coronedi (4), Schlesinger (5) et enfin par Jawein (6), mais les conclusions formulées par ces divers auteurs sont quelquefois différentes, de là la nécessité de recueillir de nouvelles observations qui doivent être dirigées dans un sens à peu près identique pour fournir des données utiles.

Pour le cas qui nous occupe, nous avons surtout déter-

<sup>(1)</sup> Du Chimisme salivaire. - Thèse de Lyon, 1895.

<sup>(2)</sup> Virchow's Archiv, t. CIX, 1887.

<sup>(3)</sup> Riv. di Sc. med. di Venezia, t. XI, p. 578, 1889.

<sup>(4)</sup> Bull. di Sc. med. di Bologna, t. VII, p. 29 et 37.

<sup>(5)</sup> Virchow's Archiv., t. XXV, p. 146.

<sup>(6)</sup> Wien. med. Presse, t. XXXIII, p. 577 ct 621, 1892.

miné, en plus de la composition chimique, le pouvoir amylolytique de la salive, comparé à celui de la salive normale, en prenant comme base de cette action diastasique les chiffres donnés par Jawein et sur lesquels nous reviendrons plus loin.

. La salive du malade est recueillie dans un flacon contenant quelques gouttes de chloroforme pour empêcher toute altération ultérieure du liquide sous l'influence des microorganismes.

Les quantités de salive sécrétées journellement et qui ont servi à nos expériences sont les suivantes:

| <b>21</b> jui | n 189' | 7. |  |  |  |  | 640** |
|---------------|--------|----|--|--|--|--|-------|
| 22            |        |    |  |  |  |  | 915⊶  |
| 23            | _      |    |  |  |  |  | 950•  |
| 24            |        |    |  |  |  |  | 745∞  |

Propriétés et composition du mélange des diverses sécrétions :

Liquide à peine opalescent et fluide.

Densité à 15°=1,003.

Réaction alcaline (alcalinité correspondant à 0<sup>gr</sup>,318 de carbonate de soude par litre).

| Extrait sec                           | 7s',85 par litre.   |
|---------------------------------------|---------------------|
| Sels fixes                            | 4 <sup>gr</sup> ,80 |
| Matières organiques                   | 3gr,05 —            |
| Substances précipitables par l'alcool | 2°,30 —             |
| Mucine, albumine                      | traces.             |

Dans l'extrait alcoolique de la salive évaporée, nous avons pu mettre en évidence la présence de l'acide sulfocyanique, de l'urée et de l'acide butyrique.

Cette salive pathologique contient un ferment oxydant; ce fait a déjà été démontré, du moins pour la salive normale, par M. P. Carnot (C. R. Société de biologie, 29 mai 1896).

Détermination du pouvoir saccharifiant de la salive. — M. Jawein (1) a déterminé le pouvoir saccharifiant de la

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 626.

salive chez l'homme sain en dosant la quantité de maltose produite sous l'influence du ferment salivaire dans les conditions suivantes: On fait avec de l'eau et de l'amidon desséché à l'air un empois à 4 p. 100; on en prend 100° et on y ajoute 4° de salive filtrée. Le mélange est exposé pendant quinze minutes à une température de 39 à 40°. Au bout de ce temps, on étend la solution à 200° et on y dose le maltose. Pour le cas d'une salive sécrétée par un homme sain, le liquide mis en expérience renferme 0°, 368 à 0°, 555 de maltose p. 100.

Pour que les résultats puissent être comparables dans la détermination du pouvoir amylolytique de la salive, nous avons adopté le mode opératoire de M. Jawein et les chiffres qu'il donne pour la proportion de maltose produite dans les conditions normales.

Nos expériences ont porté sur les salives du 21 et du 23 juin, les quantités de maltose formées ont été respectivement de 0gr,639 et 0gr,603 p. 100.

Détermination de la température de destruction de la ptyaline. — Cette recherche a été faite non pas directement sur la salive, mais sur la ptyaline précipitée par l'alcool et mise en dissolution dans l'eau distillée. A cet effet, nous avons suivi le procédé indiqué par M. Bourquelot (1). Nous sommes arrivés à cette conclusion, que la ptyaline de la salive de notre malade, encore très activé à 57°, s'affaiblit vers 58° et 59° et devient à peu près inactive entre 60° et 61°.

C'est la température de destruction indiquée pour la ptyaline de la salive normale.

De nos expériences, il résulte que le pouvoir amylolytique de la salive sécrétée en abondance par cet épileptique est sensiblement accru. De plus, la quantité de matières salines que renferme ce liquide est supérieure à celle de la salive mixte, ce qui vient de nouveau vérifier la loi établie par Heidenhain, à savoir que plus la sécrétion devient rapide, plus la proportion des sels augmente.

<sup>(1)</sup> Em. Bourquelot. Ferments solubles, Paris, 1896; p. 136.

Nous devons ajouter que, par sa composition chimique, sa consistance et sa densité, cette salive semble se rapprocher de la salive parotidienne.

## Encore à propos de la conservation des limonades; par M. Julliard (1).

L'Union pharmaceutique, du 15 novembre 1897, publie une étude de M. M. Mansier, sur les différents modes de conservation proposés, pour obvier à l'inconvénient du dépôt magnésien dans les limonades. J'ai lu cette étude consciencieuse avec intérêt; mais je tiens à déclarer que, jamais, je n'ai remarqué dans mes limonades, aucune trace de dépôt ni de moisissure. Elles sont d'une conservation parfaite, et je pourrais presque dire indéfinie. Le procédé que m'attribue mon honorable confrère et compatriote M. Mansier, n'est pas celui que j'emploie et que j'ai communiqué à la Société de pharmacie de Paris. M. Mansier me fait dire que je verse la solution bouillante sur le sirop aromatisé, préalablement placé dans la bouteille; ce n'est pas ainsi que j'opère. Je fais la solution de citrate de magnésie à chaud; je la filtre; j'ajoute les 50gr de sirop de sucre; je la remets sur le feu et je la porte à l'ébullition. A ce moment, je la verse bouillante, dans la bouteille contenant ist d'alcoolature de citron, et je bouche instantanément.

Si, comme me le fait dire M. Mansier, je mettais le sirop dans la bouteille, au lieu de sucrer la solution, on comprend que cette solution bouillante, en contact avec 50<sup>st</sup> de sirop froid, voie nécessairement sa température s'abaisser, dans la bouteille; et ce fait seul peut suffire à laisser les moisissures se produire; car, je le répète, il faut que la limonade soit embouteillée, pasteurisée à 100°.

Communication faite à la Société de Pharmacie (Séance du 1<sup>er</sup> décembre 1897).

Sur les propriétés toxiques du Diplotaxis erucoïdes (D. C.); par M. Louis Planchon, agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier.

Vers 1880 ou 1881, des accidents, rapidement mortels, furent signalés chez des moutons dans certaines régions du Gard. Isolés sur quelques points, ces accidents devinrent parfois de véritables catastrophes, aux foires de Sommières, par exemple, où l'on vit jusqu'à 35 ou 40 moutons périr en un jour dans un même troupeau. Dès l'abord, les bergers et les marchands de bestiaux attribuèrent cet empoisonnement à la malveillance, idée qu'il fallut bientôt abandonner.

Deux vétérinaires, justement réputés dans la région, MM. Montanari et Roussel, de Sommières, témoins de ces cas étranges et voyant échouer entre leurs mains les moyens employés ordinairement pour combattre les indigestions (éther, ammoniaque, etc.), recherchèrent la cause de ces intoxications. Les paysans eux-mêmes, d'ailleurs, avaient déjà remarqué la coïncidence de ces accidents avec le développement énorme dans certaines cultures, d'une plante jusqu'alors peu répandue dans la région. Cette plante fut envoyée à mon père en 1881 par M<sup>me</sup> R. de G.... propriétaire à Vic-le-Fesq, entre Quissac et Sommières, et aussitôt déterminée Diplotaxis erucoïdes (D.C.) (1).

Les autopsies saites par MM. Montanari et Roussel

<sup>(1)</sup> Le Diplotaxis erucoïdes (D. C.) a 0°,20 à 0°,50 de haut. La racine annuelle, pivotante, blanchâtre, porte des radicelles assez nombreuses. — La tige rameuse offre des poils blancs rudes au toucher. — Les feuilles sont profondément découpées, roncinées, lyrées, en rosette làche à la base, les caulinaires sessiles, rudes à la main. La tige florale forme une longue grappe corymbiforme portant en bas des siliques longues et minces, écartées, a pédoncule plus court qu'elle, et, au sommet, un bouquet de fleurs assez grandes, peu étalées, de couleur blanche, violacée vers le bas des pétales, surtout lorsque la fleur se fane.

Si l'on vient à macher un petit fragment de la plante, surtout du fruit, on

leur avaient démontre l'existence dans l'estomac d'une substance irritante: il devenait évident que la consommation excessive de cette sorte de moutarde sauvage, tapissait la muqueuse du rumen d'un véritable sinapisme. A cette maladie, dont la cause était désormais connue, les vétérinaires opposèrent un traitement par l'eau, cui donna de bons résultats; mais surtout ils firent connaître autour d'eux la plante, et, depuis lors, à Sommières du moins, les accidents sont devenus infiniment moins nombreux. Mais cette éducation des paysans et bergers est toute locale, et, actuellement encore, les empoisonnements, dans l'Hérault et dans le Gard, sont beaucoup plus nombreux qu'on ne le pense. Le plus souvent, en effet, on ne remonte pas à la vraie cause de la mort du mouton : on constate cette mort sans l'expliquer, d'autant plus qu'on a presque toujours affaire à des cas isolés ou peu nombreux, dans un troupeau. J'ai eu l'occasion, à plusieurs reprises, de constater que nombre de ces cas de mort rapide sont imputables au Diplotaxis, et je crois utile de jeter un peu l'alarme, afin d'éviter, si possible, des accidents déjà trop nombreux et qui risquent de devenir plus fréquents encore; en effet, le Diplotaxis erucoïdes se répand de plus en plus en ce moment dans la région méditerranéenne. Indiqué comme rare ou assez rare dans des Flores relativement récentes, il couvre aujourd'hui de vastes espaces, dont la teinte blanche uniforme, due aux fleurs de la

perçoit aussitôt la saveur de la moutarde. Cette saveur disparatt par la dessiccation.

La présente note n'étant point un travail de botanique, on peut se borner aux quelques indications ci-dessus, sans entrer dans une description détaillée.

La présence des éléments de l'essence de moutarde n'a rien qui doive surprendre ici; mais l'activité très grande de cette espèce faisait supposer que ces éléments étaient particulièrement abondants. Cela est vrai surtout pour le péricarpe, dans lequel les réactions microchimiques de Guignard démontrent nettement de nombreuses cellules à myrosine. — Il en existe aussi dans d'autres parties de la plante, mais beaucoup moins.

Les noms patois de la plante sont variables avec la localité: Rabusclé, Rabenassa, Malherbo, Erbo blanco, Roquéta, etc.

plante, attire de loin le regard. Pour la région montpelliéraine, en tous cas, l'extension augmente chaque année, et l'on m'affirme qu'il en est de même dans l'Aude et en Provence. La plante abonde dans les vignes, très inégalement répartie, d'ailleurs. Totalement absente dans certaines vignes, elle foisonne littéralement dans d'autres, au point d'y supplanter toutes les mauvaises herbes ordinaires. Or, une fois les vendanges faites, c'est dans les vignes que les troupeaux de passage obtiennent le plus facilement l'autorisation de pâturer. Souvent même les feuilles de la vigne, étant déjà plus ou moins desséchées, le Diplotaxis demeure la seule nourriture offerte aux moutons, et le herger ignorant le danger, choisira même, entre toutes pour y mener son troupeau, cette vigne plus riche que les autres en plantes fleuries et appétissantes.

Cette abondance, cette distribution inégale et spéciale dans les cultures, rendent déjà la plante dangereuse parmi tous les crucifères à essence de moutarde. Il faut y ajouter encore:

Que la plante, bien qu'annuelle, vit longtemps, reste plusieurs mois en fleurs et en fruits (or, ces fruits sont la partie la plus active), et se montre en pleine végétation pendant toute la saison froide;

Que réellement les éléments formatifs de l'essence de moutarde sont fort nombreux ici, spécialement dans le péricarpe : si le goût ne suffisait pas à l'indiquer, les réactions microchimiques, et en particulier le réactif de Millon, le démontreraient pleinement;

Que les moutons, tout en évitant cette espèce quand ils ont autre chose, la mangent pourtant sans trop de répugnance, surtout dans certaines conditions qu'il nous reste à indiquer.

En octobre et novembre, des soires importantes amènent à Sommières, de quinze jours en quinze jours, des troupeaux considérables qui descendent de la montagne et qui, peu et mal nourris en route, arrivent affaiblis, harassés et affamés, se jettent avidement sur la première herbe qui leur est offerte. Les bergers, ne connaissant ni la plante,

ni ses propriétés, conduisent leurs troupeaux dans les vignes remplies exclusivement du Diplotaxis et les animaux en avalent en quantité sans mélange d'autres herbes. Telle est l'origine des intoxications en masse. En temps normal, malgré l'abondance de la plante, les cas sont peu nombreux, parce que les moutons choisissent plus ou moins leur nourriture et laissent de côté la Malherbe ou, en tous cas, en mangent fort peu, car la faim seule les décide à l'accepter.

Or, la question de quantité prime tout ici, et la preuve est que les bergers, même avertis, n'hésitent pas, à Sommières, à mener leurs troupeaux dans les champs de Diplotaxis, à la fin de la journée, alors que le rumen est déjà plein ou à peu près.

Dans ces conditions, le toxique devient un condiment et les accidents sont exceptionnels: la répugnance plus ou moins grande de l'animal, l'abondance d'autres herbes à l'endroit où il broute, peut-être une sensibilité variable au poison, en voilà plus qu'il n'en faut pour expliquer pourquoi, dans un même troupeau, quelques animaux périssent, d'autres présentent des symptômes plus ou moins graves pendant deux ou quatre jours; d'autres, enfin, se montrent simplement un peu abattus, mais sans cesser de manger.

Les symptômes sont d'une rare banalité. Peu de temps après avoir mangé, les moutons présentent un grand abattement, gémissent, refusant toute nourriture, salivent un peu, mais sans qu'il y ait cette bronchorrhée si remarquable, indiquée plusieurs fois dans l'empoisonnement des bestiaux par le Sinapis arvensis (1). La rumination est arrêtée dès le début. Parfois, ballonnement assez fort, mais non constant. L'animal reste assez longtemps debout, immobile, puis s'affaisse et meurt bientôt après (de 6 à 24 heures après le repas, ordinairement 12 à 15 heures). D'après un paysan du Gard, qui a perdu en décembre dernier 6 moutons sur 40 dans son troupeau, les animaux

<sup>[(1)</sup> Voy. Cornevin. Des Plantes vénéneuses, p. 242.

malades gardent assez longtemps de l'inappétence pour le sel.

L'autopsie démontre pleinement que l'on a affaire à un poison irritant, corrosif. Les lésions sont toutes locales et portent surtout sur le rumen, bien que les autres parties de l'estomac puissent être altérées.

M. Roussel a constaté souvent ces lésions, que j'ai pu voir également. La muqueuse stomacale est rouge ou noirâtre, soit en totalité, soit par place; elle est corrodée, au point qu'il suffit de promener à sa surface le dos du couteau à autopsie pour la voir se détacher de la paroi stomacale, et que les aliments l'entraînent parfois avec eux lorsqu'on les retire. Au-dessous, la surface mise à nu est rouge ou même noire. En dehors de ces lésions locales, on ne trouve rien nulle part. La plante ingérée se retrouve évidemment dans le rumen, mais très divisée, le mouton broyant beaucoup ses aliments: avec de la patience, on découvrirait dans la masse les petites graines de Diplotaxis.

Je n'ai aucun fait se rapportant à d'autres herbivores. Les moutons semblent seuls atteints: il est vrai de dire qu'ils sont aussi les seuls à pâturer dans les vignes où pousse la plante. J'ai ouï dire qu'à Sommières on donnait couramment le Diplotaxis aux vaches et aux lapins sans inconvénients. Pour les vaches, il est probable qu'il s'agit de la plante sèche, et surtout d'un mélange d'herbes où elle ne joue qu'un rôle fort secondaire, et nous savons que, mélée à d'autres en proportion faible, elle devient inoffensive pour le mouton lui-même. Quant aux lapins et aux cobayes, j'ai pu vérifier maintes fois qu'ils répugnent beaucoup à en manger; mais, pressés par la faim, ils s'y décident et, dans ce cas, ne paraissent pas en souf-frir.

La cause du mal une fois connue, MM. Montanari et Roussel eurent l'idée d'un remède fort simple et qui leur réussit parfaitement. Ils firent absorber aux animaux malades une grande quantité d'eau, sans peine d'ailleurs, car les moutons intoxiqués sont fort altérés; l'eau dilue le principe caustique et en atténue de plus en plus l'action. Si l'on s'y prend de bonne heure, avant que les lésions soient irrémédiables, on sauve beaucoup de victimes. C'est même là un des motifs pour lesquels, à Sommières, on entend rarement parler d'accidents aujourd'hui; les paysans, mis au courant, évitent d'abord la plante, et, si leurs moutons s'intoxiquent, ils les traitent sans aller chercher le vétérinaire. — Ce remède, à la portée de tous, paraît être jusqu'ici le plus efficace.

La prophylaxie consiste naturellement à faire connaître le plus possible la plante autour de soi, et à éviter les pâturages où elle se trouve.

Peut-on espérer résister à cet envahissement de notre région et détruire cette mauvaise herbe? La chose paraît difficile, mais non impossible. A Vic-le-Fesq, à un certain moment, on avait supprimé l'espèce par l'arrachage. Je ne sais si l'on a continué; en tous cas, il faudrait que la mesure fut générale. Si dans la saison chaude, avant la floraison, on arrachait à la main ou à l'outil le Diplotaxis des vignes, il ne faudrait sans doute pas plus de deux ou trois ans pour s'en débarrasser tout à fait. En tout cas, on n'en prend guère le chemin, car partout on le laisse fructifier à pleines vignes et grainer à pleines siliques, en sorte que cette mauvaise herbe risque de devenir bientôt un véritable fléau, non seulement pour les bestiaux, mais encore pour les cultures.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

#### Médicaments nouveaux.

Combinaisons iodées de la caséine; par M. A. Liebrecht (1).

— L'auteur obtient une première combinaison iodée de la caséine de la façon suivante : On fait un mélange intime de 80<sup>gr</sup> de caséine et de 20<sup>gr</sup> d'iode que l'on chauffe

<sup>(1)</sup> Ueber Iodderivate von Eiweisskörpern (Casein); Ber. d. d. chem. Gesell-chaft, XXX, p. 1824, 1897.

au bain-marie en ayant soin de remuer continuellement. On obtient ainsi une poudre brune que l'on traite par l'éther dans l'appareil de Soxhlet. Si l'on emploie de l'éther ne renfermant pas d'alcool, il passe incolore au boul de quelques heures. Le résidu desséché à l'air renferme 17,8 p. 100 d'iode. A ce composé, l'auteur donne le nom de periodo-caséine. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune sur laquelle l'eau froide est, pour ainsi dire, sans action. Il est soluble dans l'alcool faible bouillant et se précipite par refroidissement sous forme de flocons bruns. Aussi peut-on l'obtenir encore en maintenant à l'ébullition de l'alcool à 70° dans lequel on a mis de la caséine et de l'iode. La caséine se dissout peu à peu et la caséine periodée se dépose par refroidissement.

La majeure partie de l'iode n'est fixée que faiblement. Si on traite le produit par un hyposulfite alcalin, il perd de l'iode et se décolore: si on lave le résidu avec de l'eau, puis avec de l'alcool et de l'éther, et si on dessèche, on a une caseine iodée. dans laquelle l'iode est intimement unie à la matière organique. A ce second produit l'auteur donne le nom d'iodo-caseine. Cette iodo-caseine constitue une poudre blanche insoluble dans les dissolvants ordinaires. Elle présente, comme la caseine, les caractères d'un acide, se dissout dans les alcalis dilués pour se précipiter lorsqu'on acidifie la solution. Elle renferme du phosphore et du soufre, et se distingue de la caseine par son insolubilité dans le sulfite de soude. Elle contient, en moyenne, 5,7 p. 100 d'iode.

M. Liebrecht a eu l'idée de faire subir à la periodocaséine le traitement à l'aide duquel E. Baumann a retiré l'iodothyrine de la glande thyroïde, et il a obtenu ainsi un produit que ses propriétés rapprochent de l'iodothyrine elle-même. 100<sup>gr</sup> de periodo-caséine furent chauffés au bain-marie pendant deux heures avec deux litres d'acide sulfurique dilué (à 10 p. 100). Dans ces conditions la periodo-caséine s'est transformée en une poudre rouge-brun. Celle-ci a été purifiée. Pour cela, on l'a d'abord dissoute dans un alcali dilué. On l'a ensuite précipité par un acide, et, finalement, on l'a traitée par de l'alcool à 70° bouillant. Par refroidissement, il s'est précipité, sous forme de flocons blancs, un troisième composé iodé que l'auteur désigné sous le nom de caséo-iodine.

La caséo-iodine renferme 8,7 p. 100 d'iode en moyenne. Elle se dissout dans l'alcool dilué bouillant; mais elle est insoluble dans les dissolvants ordinaires. Elle donne la réaction du biuret. L'iode est aussi intimement combiné que dans l'iodothyrine. Si on met un peu de produit dans un tube à essai, si on ajoute de l'acide sulfurique concentré et si on chauffe on voit se dégager des vapeurs d'iode comme avec l'iodothyrine.

Quelques essais therapeutiques ont été faits avec la caséo-iodine. Celle-ci paraît, à ce point de vue aussi, se comporter comme l'iodothyrine. Em. B.

Iodogallicine (1). — Ce corps qui, par sa composition et ses propriétés, se rapproche de l'airol (2), est obtenu en faisant agir l'oxyiodure de bismuth sur l'éther méthylique de l'acide gallique ou gallicine (3). Sa formule est la suivante:

$$C_{\bullet}H_{\bullet}\begin{cases} O & Bi < \frac{1}{OH} \\ OH \\ OH \\ COOCH_{\bullet} \end{cases}$$

C'est une poudre légère, amorphe, gris foncé, insoluble dans les dissolvants ordinaires. Les acides dédoublent l'iodogallicine en ses composants. Elle renferme 23,6 p. 100 d'iode et 38,4 p. 100 de bismuth. On lui attribue des propriétés antiseptiques. Em. B.

Iodocrol (4). — Encore un prétendu succédané de l'iodo-

<sup>(1)</sup> Pharm. Centralhalle, XXXVIII, p. 604, 1897.

<sup>(2)</sup> Journ. de Ph. et de Ch. [6], I, p. 183, 1895.

<sup>(3)</sup> Journ. de Ph. et de Ch. [6]. I, p. 503, 1895.

<sup>(4)</sup> Pharm. Zeitung, XLII, 828, 1897.

forme. L'auteur de l'article auquel est emprunté ce résumé donne, comme synonyme: carvacrol iodé; néanmoins il indique qu'on le prépare avec le carvol, autre isomère du thymol. Quoiqu'il en soit, il serait soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzol, les huiles grasses et volatiles et il réunirait à la fois les propriétés antiseptiques de l'iode et du carvol. Em. B.

Sur la préparation de la tannalbine; par M. R. Schmidt (1).

— La préparation de la tannalbine (tannate d'albumine insoluble dans l'estomac), telle que l'a publiée Gottlieb (2) est assez délicate. M. R. Schmidt donne sur ce sujet les indications suivantes:

A 10 parties d'une solution d'albumine à 10 p. 100, on ajoute 6 parties 5 d'une solution de tannin de même concentration; on rassemble le précipité sur une toile, on le lave, avec soin, on l'exprime et on le fait sécher à 30°. Le produit est alors pulvérisé, passé au tamis fin, étalé en couche mince et finalement chauffé pendant 6 heures à 120°.

La tannalbine que l'on obtient ainsi est tout à fait semblable à celle qu'on trouve dans le commerce. Mise à digérer à 37-40° pendant 2 ou 3 heures dans une solution de carbonate de soude à 1 p. 100, elle laisse 24 à 40 p. 100 de résidu. Celle du commerce en laisse de 31,5 à 39,5 p. 100.

Traitée par une solution acide de pepsine (1st de pepsine, 2st,5 d'acide chlorhydrique et 150st d'eau) elle laisse, dans les même conditions, de 35 à 51,5 p. 100 de résidu. Elle se décompose donc très lentement dans le suc gastrique; par contre, elle se dissout pour la majeure partie dans le suc intestinal.

Em. B.

Essai de la tannalbine; par M. R. Tambach (3). — La

<sup>(1)</sup> Pharm. Zeitung, XLII, 538, 1897.

<sup>(2)</sup> Journ. de Ph. et de Ch., [6], III, 494, 1896.

<sup>(3)</sup> Ueber die Werthbestimmung des Tannalbins; Pharm. Centralhalle, XXXVIII, 827, 1897.

tannalbine, d'après l'auteur, se présente sous forme d'une poudre brunâtre, inodore et insipide. Elle n'abandonne que des traces de matières à l'eau froide et à l'alcool froid. Si l'on agite de la tannalbine avec de l'eau froide et si l'on filtre, le liquide filtre se colore cependant en bleu intense par addition d'une goutte de perchlorure de fer. Si on la soumet à l'action de l'eau bouillante, le décocté filtre et refroidi précipite par addition d'une solution d'albumine. Agite-t-on de la tannalbine avec de la lessive de soude, le mélange se prend en gelée. Si on chauffe ensuite jusqu'à la température d'ébullition et si on sature avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré reconnaissable à son odeur.

Pour compléter l'essai, on ajoute 2<sup>gr</sup> de tannalbine à 100<sup>cc</sup> d'eau renfermant 20 gouttes d'acide chlorhydrique et 0<sup>gr</sup>,25 de pepsine. On mélange avec soin et on maintient le tout à la température de 40° pendant 3 heures. On recueille le produit non dissout sur un filtre taré, on lave à trois reprises avec 10<sup>cc</sup> d'eau, on dessèche à 100° et on pèse. Le poids ne doit pas être inférieur à 1 gramme.

Em. B.

Salitannol (1). — Si l'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur un mélange à poids moléculaires égaux d'acide salicylique et d'acide gallique, on obtient un produit de condensation dont la composition répond à la formule . C<sup>14</sup> H<sup>10</sup> O<sup>7</sup>. Ce produit, qui a été l'objet d'un brevet, est désigné sous le nom de salitannol. Il constitue une poudre . blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzol; à peine soluble dans l'alcool; insoluble . à froid dans les alcalis carbonatés, mais très soluble dans . les alcalis caustiques d'où il est précipité par addition d'acide. Il fond vers 210° en se décomposant.

Le salitannol serait un antiseptique tenant à la fois de l'acide salicylique et de l'acide gallique. En raison de son insolubilité et de ses caractères de corps chimiquement

<sup>(1)</sup> Pharm. Zeitung, XLII, p. 787, 1897.

neutre, on pourrait, d'après l'inventeur, l'employer comme antiseptique dans le traitement des blessures.

Em. B.

Tannone (1). — On a désigné ainsi un produit de condensation du tannin et de l'urotropine (hexaméthylène-tétramine), produit dont le D<sup>r</sup> Schreiber préconise l'emploi dans certaines formes d'inflammation et de catarrhe de l'intestin.

La composition de la tannone répond à 87 p. 100 de tannin et 13 p. 100 d'urotropine. C'est une poudre brun clair, légère, un peu hygroscopique, insipide, presque insoluble dans l'eau, les acides étendus, l'alcool et l'éther, mais se dissolvant lentement dans les alcalis étendus.

La tannone est dédoublée dans l'organisme, car l'urine des malades qui prennent ce médicament donne, avec l'eau saturée de brome, un précipité jaune orange qui est caractéristique de l'urotropine.

Doses: Le D' Schreiber prescrit la tannone à la dose de 1st, 3 à 4 fois par jour chez les adultes, et de 0st, 2 à 0st, 5 chez les enfants. Em. B.

#### Chimie,

Fermentation alcoolique sans cellules de levure (1º note; par M. Édouard Buchner (2). — On n'était pas jusqu'ici arrivé à séparer de la cellule vivante de levure l'agent de la fermentation. Les expériences qui suivent résolvent cette question.

1.000 r de levure de brasserie, purifiée pour la préparation de la levure pressée, [mais non encore mélangée de fécule de pommes de terre (3), sont mêlés soigneuse-

<sup>(1)</sup> Pharm. Zeitung, XLII, p. 828, 1897.

<sup>(2)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXX, p. 117. En raison de l'intérêt qui s'atlache aux faits publiés par M. E. Buchner, nous reproduirons in extenso, au moins dans leurs parties essentielles, trois notes du même auteur, récemment parues sur ce sujet. (Rédaction.)

<sup>(3)</sup> Cette levure est tellement privée de l'eau d'interposition, qu'une pression de 25 atmosphères ne fait pas rendre d'eau.

ment avec le même poids de sable quartzeux (1), et 250<sup>st</sup> de kieselgühr, puis broyées jusqu'à ce que la masse soit devenue humide et plastique. La pâte est additionnée de 100<sup>st</sup> d'eau; on l'enferme dans un linge et on la soumet à une pression de 400 à 500 atmosphères. Il en résulte 300<sup>cc</sup> de suc exprimé. Le tourteau est broyé à nouveau, tamisé et mélangé avec 100<sup>st</sup> d'eau, puis comprimé sous la presse hydraulique, à la même pression; il donne encore 150<sup>cc</sup> de suc.

Avec 1<sup>kg</sup> de levure, on obtient ainsi 500<sup>cc</sup> de suc exprimé, renfermant environ 300<sup>cc</sup> de la substance contenue dans les cellules. Pour enlever un léger trouble, le suc est finalement secoué avec 4<sup>gr</sup> de kieselgühr, et filtré sur papier, en reversant plusieurs fois sur le filtre les premières portions.

Le suc exprimé ainsi obtenu constitue un liquide jaune, légèrement opalin, à parfum agréable de levure. La densité à 17° a été trouvée une fois égale à 1,0416. Par chauffage, il y a une abondante séparation de coagulum, de sorte que le liquide se solidifie presque complètement. La formation de flocons insolubles commence dès 35°-40°. Déjà, auparavant, il y a formation de bulles gazeuses, produites probablement par l'acide carbonique dont le liquide est saturé (2).

Le suc exprimé contient plus de 10 p. 100 de substance sèche. Dans un échantillon préparé antérieurement, au moyen d'un moins bon procédé, il y avait 6,7 p. 100 de substance sèche, 1,15 p. 100 de cendres, 3,7 p. 100 d'albumine calculée au moyen de la teneur en azote.

La propriété la plus intéressante du suc consiste en ce qu'il peut faire fermenter les hydrates de carbone. Par mélange avec le même volume d'une solution concentrée de sucre de canne, il y a, déjà au bout d'un quart d'heure. un dégagement régulier d'acide carbonique, qui dure une

<sup>(1)</sup> La poudre de verre est moins convenable à cause de son action comme alcali faible.

<sup>(2)</sup> Les botanistes physiologistes décideront si cet acide carbonique provient du processus d'oxydation en relation avec la respiration.

journée entière. Le glucose, le lévulose et le maltose se comportent de même. Par contre, il n'y a pas de fermentation dans un mélange de suc de levure avec une solution saturée de lactose ou de mannite, substances que ne fait pas non plus fermenter la cellule vivante de levure.

Les mélanges d'extrait de levure et de sucres, depuis plusieurs jours en fermentation dans un glacière, se troublent peu à peu, sans que l'on puisse y trouver d'organismes microscopiques. Cependant, à un grossissement de 700 diamètres, on voit de nombreux coagulums albumineux, dont la séparation est vraisemblablement due aux acides qui se forment lors de la fermentation.

La saturation par le chloroforme du mélange de suc de levure et de solution sucrée n'empêche pas la fermentation. Elle donne seulement lieu prématurément à une faible séparation d'albumine.

La faculté de faire fermenter n'est pas davantage enlevée au suc par filtration au travers d'un filtre stérilisé de kieselgühl de Berkefeldt, qui retient surement toutes les cellules de levure. Le mélange du produit filtré et parfaitement clair, avec une solution stérilisée de sucre de canne, entre en fermentation après un léger retard, au bout d'un jour environ, même à la température de la glacière. Si on suspend un sac de papier-parchemin, rempli de suc de levure, dans une solution à 37 p. 100 de sucre de canne, la surface du septum se recouvre, au bout de guelques heures, de nombreuses petites bulles gazeuses. Naturellement, on remarque aussi, à l'intérieur du sac, un abondant dégagement gazeux, par suite de la diffusion interne de la solution sucrée. Des expériences ultérieures devront décider si le substratum de l'agent de fermentation peut diffuser à travers le parchemin, comme les apparences le donnent à penser.

Le pouvoir du suc de levure d'effectuer la fermentation se perd peu à peu avec le temps. Un suc abandonné pendant cinq jours dans un flacon à demi rempli, placé dans une glacière, se montre inactif vis-à-vis du saccharose. Il est remarquable que, par contre, un suc mélangé de sucre de canne, après avoir ainsi été soumis à une fermentation, conserve au moins pendant deux semaines dans une glacière le pouvoir de faire fermenter. On pourrait songer à une action favorable de l'acide carbonique développé par la fermentation, lequel écarterait l'oxygène de l'air. Le sucre, qui est facilement assimilable, pourrait aussi contribuer à l'obtention de l'agent de la fermentation.

Les expériences instituées en vue de connaître la nature de la substance active du suc de levure, sont encore peu avancées. Par chauffage du liquide à 40°-50°, il y a dégagement d'acide carbonique, puis séparation graduelle de flocons d'albumine. Au bout d'une heure, on filtre en repassant plusieurs fois. Le liquide filtré clair possédait encore, dans une expérience, une faible puissance fermentative vis-à-vis du sucre de canne. Après un second traitement semblable, toute activité avait disparu. La substance active semble ainsi, ou bien perdre déjà son action à cette température basse, ou bien s'agglomérer et se précipiter.

Pour suivre un autre ordre d'idées, on a introduit 20<sup>cc</sup> de suc de levure dans un volume triple d'alcool absolu, recueillile précipité et séché celui-ci dans le vide sur SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>. Il en est résulté 2<sup>cr</sup> de substance sèche, dont une petite partie seulement se redissout par digestion avec 10<sup>cc</sup> d'eau. Si on filtre cet essai, le liquide ne possède plus aucune action fermentative sur le sucre de canne. Ces expériences devront être répétées. En particulier, on devra chercher à isoler la substance active au moyen du sulfate d'ammoniaque.

En ce qui concerne la théorie de la fermentation, on peut dès à présent tirer les conséquences suivantes : d'abord, il faut remarquer que, pour la mise en œuvre de la fermentation, un appareil aussi compliqué que celui que présente la cellule de levure n'est pas indispensable.

Le principe dans lequel réside la puissance fermentatrice du suc est une substance dissoute, sans doute un albuminoïde, qui doit être désignée sous le nom de zymase. L'opinion qu'un albuminoïde spécial, provenant de la levure, effectue la fermentation, a été exprimée par Traube, en 1858, sous forme d'une théorie des enzymes ou des ferments, et défendue plus tard en particulier par Hoppe-Seyler. La séparation d'un enzyme de ce genre, en partant de la levure de bière, n'avait pas encore été réalisée.

Il reste encore à se demander si la zymase doit être comptée au nombre des enzymes depuis longtemps connus.

Comme Naegeli (1) l'a dejà montré, il y a, entre l'action de la fermentation et l'action des enzymes ordinaires, des différences importantes. La dernière réalise uniquement des hydrolyses, qui peuvent être effectuées semblablement par les procédés chimiques les plus simples. Bien que Baeyer (2) nous ait fait comprendre plus intimement le processus chimique de la fermentation alcoolique, il n'est pas moins vrai que la décomposition du sucre en alcool et acide carbonique reste toujours dans le domaine des réactions compliquées. Il y a là des ruptures de liaisons entre les atomes de carbone, qui n'ont pas pu être produites jusqu'ici aussi complètement par d'autres moyens. Il y a en outre une différence importante dans les quantités de chaleur dégagées (3).

L'invertine peut se retirer, par l'eau, des cellules de levure tuées par chauffage à 150° pendant une heure; on la précipite ensuite par l'alcool, sous forme d'une poudre soluble dans l'eau. On ne parvient pas à obtenir de la même façon la substance qui provoque la fermentation; elle n'est plus présente dans les cellules de levure aussi fortement chauffées. Par précipitation au moyen de l'alcool, cette substance se transforme, si les recherches rapportées plus haut permettent de tirer une conclusion, en une modification insoluble dans l'eau. On ne doit guère se

<sup>(1)</sup> Théorie de la fermentation, Munich, 1879, p. 15.

<sup>(2)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 3, 73.

<sup>(3)</sup> Le dégagement de chalcur qui apparaît dans le développement de la levure a été fixé depuis peu par Bouffard, C R., 121, 357.

tromper en admettant que la zymase appartient au groupe des substances albuminoïdes et possède, avec le protoplasma vivant, des rapports encore plus intimes que l'invertine.

Le bactériologiste français Miquel a exprimé, à propos de l'urase, enzyme fabriqué par les bactéries de la fermentation de l'urée, des idées analogues. Il la considère directement comme du protoplasma qui se passerait de la protection de la membrane cellulaire, agirait en dehors de celle-ci et ne différerait essentiellement que par là du contenu cellulaire (1).

Les recherches de Fischer et Lindner (2) relatives à l'action de la levure Monilia candida sur le sucre de canne, sont du même ordre. Ce champignon fait fermenter le saccharose. Il n'était cependant arrivé ni à Hansen, ni aux auteurs susnommés, d'extraire par l'eau, de la levure fraîche ou sèche, un enzyme invertissant, qui effectuât la décomposition précédente en glucose et lévulose. Il en fut tout autrement quand Fischer et Lindner employèrent la Monilia fraîche. Par broyage de celle-ci avec la poudre de verre, une partie des cellules fut ouverte. L'action invertissante ne put alors être méconnue. « L'agent de cette action ne semble pas du reste être ici un enzyme stable, soluble dans l'eau, mais une partie constituante du protoplasma. »

La fermentation du sucre par la zymase peut des lors s'effectuer (3) à l'intérieur de la cellule de levure. Il est cependant plus vraisemblable d'admettre que les cellules de levure introduisent cette matière albuminoïde

<sup>(1)</sup> Du reste, il faut remarquer que la fermentation uréique, décomposition de l'urée en ammoniaque et acide carbonique, diffère beaucoup, au point de vue chimique, du processus de la fermentation proprement dite. A cause de cela, beaucoup d'auteurs ne la considèrent pas comme une fermentation. C'est une simple hydrolyse qui peut déjà être effectuée par l'eau à 120°.

<sup>(2)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 28, 3037.

<sup>(3)</sup> Les phénomènes diosmotiques font paraître cela possible. Comparez Naegeli, loc. cit., p. 39.

# Expériences de Fermentation.

|   | Numéros. | SUC DE LEVURE<br>cent. cubes. | soluti<br>sucré<br>cent. cul | е   | POURCENTAGE<br>total<br>en sucre. | TEMPÉRATURE<br>de<br>l'expérience. | OBSERVATIONS .  |
|---|----------|-------------------------------|------------------------------|-----|-----------------------------------|------------------------------------|---|
|   | 1        | 30                            | Saccharose 30                |     | 37                                | Glacière.                          | Après une heure, important dégagement<br>gazeux, qui n'est pas terminé au bout de<br>quinze jours. La portion écumeuse mesure,  |
|   | 2        | <b>5</b> 0                    | _                            | 50  | 37                                | -                                  | finalement, 0",01 de haut.  Fort dégagement gazeux et forte écume. La solution, d'abord claire, devient opa-  |
| - | 3        | 150                           |                              | 150 | 37                                |                                    | line au bout de trois jours, sans précipité.<br>La portion écumeuse est, au bout de   |
|   | 4        | 20                            | _                            | 20  | 37                                | -                                  | trois jours, de 3/4 de centimètre.  Le dégagement gazeux est visible au bout de deux heures et n'est pas terminé  |
|   | _        | 90                            |                              | 20  | 0-                                |                                    | au bout de quinze jours. La solution, claire<br>au commencement, ne présente, à la fin,<br>qu'un faible trouble. Écume, 1 cent. 1/2<br>de haut.                           |
|   | 5        | 30                            | _                            | 30  | 37                                |                                    | Le dégagement gazeux commence au bout d'un jour et n'est pas terminé au bout d'une semaine. La solution est encore complètement claire.                                   |
|   | 6        | 20                            | _                            | 20  | 37                                | Chambre.                           | Au bout d'une heure, dégagement abon-<br>dant de gaz. Après deux semaines, encore<br>léger dégagement et faible trouble.  |
|   | 7        | 20                            | _                            | 20  | 37                                | <del>4</del> 0°                    | Après deux heures, mousse haute de<br>0 <sup>m</sup> .10. Après un jour, abondante sépara-<br>tion de coagulum. Le dégagement gazeux                                      |
|   | 8        | 30                            | -                            | 30  | 12                                | Glacière.                          | est terminé.  Au bout de six jours, dégagement ga-<br>zeux encore abondant. Ensuite, trouble  |
|   | 9        | 5                             | Maltese                      | 5   | 33                                | _                                  | formé de coagulum finement divisé.<br>Au bout d'une heure, commencement<br>du dégagement gazeux, qui dure encore  |
|   | 10       | 10                            | -                            | 5   | 26                                | _                                  | douze jours après.<br>Le dégagement gazeux est déjà extra-<br>ordinairement fort au bout de 3 heures.   |
|   | 11       | 10                            | Glucose                      | 10  | 33                                | _                                  | D'abord, au bout de vingt heures, fort dégagement gazeux, qui dure encore douze   |
|   | 12       | 10                            | _                            | 10  | 26                                | _                                  | heuros après. Ecume haute de 3/4 de centimètre. Déjà, au bout d'une demi-heure, assez fort dégagement gazeux, qui dure douze jours. La solution est alors trouble et il y |
|   | 13       | 10                            | Proctose                     | 10  | 37                                |                                    | a un peu de précipité.<br>Le dégagement gazeux est déjà très fort<br>au bout d'un quart d'heure, et marche  |
|   | 14       | 10                            | _                            | 10  | 25                                | _                                  | encore très fortement après trois jours.<br>La solution reste claire.<br>L'écume est déjà importante au bout<br>de quinze minutes et mesure 0°,01 après<br>trois jours.   |
|   | 15       | 10                            | Lactose                      | 10  | Solution<br>saturée.              | Chambre.                           | Aucun dégagement gazeux, même après<br>six jours.   |
|   | 16       | 10                            | Hannite                      | 10  | 10                                | -                                  | Comme pour le lactose.  |

dans, la solution sucrée, où elle produit la fermentation (1).

D'après cela, le processus de la fermentation alcoolique doit être considéré comme un acte physiologique alors seulement que ce sont les cellules vivantes de la levure qui sécrètent la zymase. Naegeli et Löw ont montré (2) que dans une solution nutritive, rendue au commencement faiblement alcaline (par K³PO³), et devenant ensuite neutre, les cellules de levure laissent diffuser, déjà après quinze heures à 30°, des quantités importantes d'albuminoïdes coagulables par l'ébullition. En fait, il semble aussi, comme le montre l'expérience rapportée plus haut, que la zymase traverse le parchemin.

Remarques. — Dans l'essai I (voy. le tableau page 32), le gaz développé fut, quatre heures après le commencement du dégagement, conduit dans l'eau de chaux et identifié comme acide carbonique.

Dans les essais II et III, on a fait, après trois jours, la détermination de l'alcool formé par fermentation. Il s'est produit dans l'essai II, 15°,5 d'alcool éthylique; dans l'essai III, 35°,3; de ces nombres, il faut retrancher les quantités absorbées par la levure lors de la préparation de la bière qui l'a fournie. Dans l'essai II, la levure fut, avant l'expression du suc, lavée quatre fors avec 5 litres d'eau. Dans les deux tiers, l'alcool fut dosé, le reste fut conyerti en suc exprimé. D'après les essais, il y avait au

<sup>(1)</sup> Cela permet aussi d'expliquer, avec quelque vraisemblance, les recherches de J. de Rey-Pailhade (C. R., 118, 201), qui a préparé, au moyen de la levure de bière, après addition d'un peu de glucose, un extrait faiblement alcoolique (22 p. 100). Après enlèvement des microorganismes par filtration à travers une bougie d'Arsonval stérile, cet extrait sucré développa spontanément de l'acide carbonique en l'absence d'oxygène.

<sup>(2)</sup> Loco citato, p. 94. Les expériences ont été répétées avec le même résultat. Elles ont seulement fait voir que les choses se passent dans les solutions de lactose comme dans celles de saccharose. Les processus de diffusion ne sont pas liés à l'acte de la fermentation, comme l'admettent les auteurs surnammés.

plus 0s, 3 d'alcool dans la levure employée. Dans l'essai III, on employa directement la levure du commerce, purifiée pour la préparation de la levure pressée, mais pas encore mélangée de fécule.

La teneur en alcool de la levure nécessaire à la production de 150° de suc, était, d'après les essais exécutés, de 15°.2. Par suite, dans l'essai I, il y avait 15°,2 d'alcool dù à la fermentation; dans l'essai III, il y en avait 25°,1. Dans tous les cas, l'alcool a été identifié par la réaction de l'iodoforme, et finalement séparé de la solution aqueuse au moyen de carbonate de potasse. Le produit recueilli dans l'essai III passa complètement à la distillation entre 79° à 81°, à 734° de pression. Le liquide distillé était incolore, inflammable et possédait l'odeur d'alcool éthy-lique.

Examen microscopique. — On examina au microscope, au point de vue du faible précipité, les essais II et III après trois jours, VIII après six jours et XII après douze jours. Dans tous les cas, on ne trouva pas d'organismes, mais seulement un coagulum albumineux, qui était la cause du trouble plus ou moins abondant.

Dans l'essai III, lors d'une interruption après une durée de trois jours, on fit six cultures sur plaques. Ainsi, 1<sup>ce</sup> de liquide fut employé pour ensemencer de la gélatine liquéfiée chargée de moût de brasserie. Un autre centimètre cube fut employé de même, avec de la gélatine liquéfiée contenant du bouillon de peptone.

Au bout de six jours, une des plaques à la gélatine au mout présenta onze colonies. Les deux autres étaient stériles. Les trois plaques à la peptone montrèrent pareillement de 50 à 100 colonies et étaient liquéfiées.

Si on considère les grandes quantités de liquide qui servirent à ensemencer dans ces expériences, ces résultats montrent que la fermentation n'est pas due à des microorganismes, ce qui d'ailleurs était déjà indiqué par la rapide évolution des phénomènes de fermentation.

Enfin, dans les essais IV et V, le suc fut passé sur un filtre stérile de kieselgühr de Berkenfeldt. Dans l'essai V.

en outre, la solution de saccharose fut stérilisée à l'autoclave et le mélange des deux liquides fut effectué suivant les règles de l'asepsie.

On a reconnu que la méthode de pressage exposée plus haut, est propre à l'obtention du contenu des cellules bactériennes. Des recherches à ce sujet, appliquées à des bactéries pathogènes, sont en cours à l'Institut hygiénique de Munich.

(Traduction de M. Marcel Delage.)

Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse; par M. A. Desgrez (1).

— Le chloroforme se décompose par la potasse aqueuse, à froid, en donnant, comme produit principal, non plus de l'acide formique, mais les générateurs de ce corps, l'oxyde de carbone et l'eau :

$$CHCl^{3} + 2KOH = 2KCl + H^{3}O + CO + HCl,$$
  
 $CHCl^{3} + KOH = KCl + 2HCl + CO.$ 

Tel est le mode principal de décomposition du chloroforme, quand on met en présence 10gr de ce corps avec
400gr d'eau, tenant en dissolution 50gr de potasse. L'oxyde
de carbone a été caractérisé par sa flamme bleue, sa combinaison avec le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, le réactif de M. Berthelot (azotate d'argent ammoniacal) et, enfin, l'analyse eudiométrique, 10 volumes de
gaz se combinent avec 5 volumes d'oxygène en donnant
10 volumes d'acide carbonique. La production de formiate
et de carbonate de potassium aux dépens d'oxychlorure
de carbone d'abord formé, n'est qu'accessoire.

La lumière solaire active, l'obscurité ralentit ce mode de décomposition du chloroforme. Une chaleur modérée l'accélère, comme la lumière, sans doute en augmentant la solubilité du chloroforme. La potasse mise en contact

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 780, 15 nov. 1897.

avec ce corps, sans l'intermédiaire de l'eau, ne donne aucun dégagement gazeux.

Le méthyl et le phénylchloroforme ne donnent pas cette réaction. Il en est de même du chorure de méthylène et du tétrachlorure de carbone. Le bromoforme se décompose comme le chloroforme, mais plus lentement, en raison de sa moindre solubilité. L'iodoforme, insoluble dans l'eau, n'est pas décomposé.

Le chloral, comme on devait s'y attendre; donne la même réaction que le chloroforme, mais plus rapidement. La chaleur dégagée dans la première phase de sa destruction, en formiate et chloroforme, rend plus active l'action de la potasse sur le chloroforme d'abord formé.

Les carbonates et bicarbonates alcalins ne provoquent pas de décomposition analogue. L'ammoniaque est, de même, sans action à froid.

On sait que la recherche toxicologique du chloroforme se fait, soit en recueillant dans une solution d'azotate d'argent le chlore et l'acide chlorhydrique provenant de sa décomposition par la chaleur, soit en provoquant la formation d'une carbylamine. Ces deux réactions ne sont nullement caractéristiques. D'autres composés chlorés volatils donnent, la première; l'iodoforme donne facilement la seconde. La production de 90° d'oxyde de carbone, à froid, en solution alcaline étendue, aux dépens du chloroforme, permet de reconnaître 1° de ce corps dissous dans 400° d'eau. La Toxicologie pourra donc mettre à profit cette réaction.

Sur la décomposition du chloroforme dans l'organisme; par MM. A. Desgrez et Nicloux. — M. Desgrez a montré que le chloroforme se décompose, in vitro, des la température ordinaire, en solution alcaline aqueuse, avec production d'oxyde de carbone. Comme la réaction générale de l'économie est alcaline, les auteurs ont recherché si le chloroforme ne se décompose pas, dans l'organisme, en donnant également naissance à de l'oxyde de carbone. La fixation de ce gaz sur l'hémoglobine expliquerait

certains accidents consécutifs à l'anesthésie, accidents que les analyses du chloroforme incriminé ne justifient pas toujours.

On sait que le spectroscope ne donne que des résultats incertains quand il s'agit de reconnaître une faible proportion d'oxyde de carbone combiné avec le sang. La sensibilité du grisoumètre de M. Gréhant est telle, au contraire, qu'il permet de déceler et de mesurer la proportion d'oxyde de carbone fixée par l'hémoglobine dans une atmosphère n'en renfermant que 600 de cet appareil. Les expériences ont porté sur le chien dont le sang présente une alcalinité voisine de celle du sang humain, quoique légèrement inférieure. Voici la méthode que les auteurs ont adoptée:

L'animal étant fixé sur une gouttière, on pratique une prise de sang sur l'artère fémorale. Les gaz sont extraits au moyen de la pompe à mercure, à 100°, dans le vide, en présence d'acide acétique. L'acide carbonique étant éliminé, le résidu gazeux est brûlé dans le grisoumètre avec un excès d'air. La réduction observée correspond au gaz combustible du sang.

On a d'abord déterminé, pour chaque animal, la réduction due au sang normal. Elle a été ensuite comparée avec la réduction fournie par une égale quantité de sang recueilli après anesthésie. Les résultats sont positifs et concordants.

Si l'on rapporte les résultats précédents à un homme pesant  $65^{kg}$  qui a  $5^{lk}$  de sang, comparaison autorisée par la plus grande alcalinité du sang humain, on trouve qu'une anesthésie, entretenue pendant deux heures environ, comme il arrive dans certains cas, peut donner naissance à  $0^{ce}$ ,  $52 \times 50 = 26^{ce}$  d'oxyde de carbone. On doit se demander si cette faible proportion de gaz toxique peut être une cause de troubles pour l'organisme. Les recherches de M. Gréhant permettent de l'affirmer. Elles démontrent, en effet, que la capacité respiratoire, définie par le volume d'oxygène que  $100^{vol}$  de sang peuvent

absorber, se trouve très sensiblement affaiblie dans une atmosphère ne renfermant qu'un dix-millième d'oxyde de carbone.

L'eau chloroformée, soumise aux mêmes manipulations préparatoires que le sang analysé, ne donne aucune réduction au grisoumètre.

Quinones et hydroquinones; par M. Amand Valeur (1).

Les quinones et hydroquinones ont été peu étudiées. au point de vue thermochimique; seules, la quinone ordinaire et l'hydroquinone ont fait l'objet de déterminations de ce genre. L'auteur étudie dans cette note quelques homologues de ces corps.

Les réactions thermiques suivantes expriment la réduction des quinones en hydroquinones :

> Quinone ordinaire + H<sup>2</sup> = Hydroquinone. . . . + 40,3 Toluquinone + H<sup>2</sup> = Hydrotoluquinone. . . . + 37,4 Thymoquinone + H<sup>2</sup> = Hydrotymoquinone. . . . + 35,0

Le dégagement de chaleur qui accompagne la réaction diminue donc à mesure que le poids moléculaire augmente; en d'autres termes, des trois quinones considérées, c'est la quinone ordinaire qui a le pouvoir oxydant le plus marqué.

#### **BIBLIOGRAPHIE**

M. CHARRIN. — Notre très distingué collaborateur, M. Charrin, médecin des hôpitaux, récemment nommé directeur du laboratoire de médecine expérimentale, au Collège de France, a ouvert son cours, le 8 décembre dernier, devant un nombreux auditoire de maîtres et d'élèves.

Il expose dans cette première leçon les points principaux du sujet traité cette année : Les défenses de l'organisme.

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI 872, 29 nov. 1897.

Il montre qu'à côté de la cellule microbienne qui, depuis Pasteur, a détourné la plupart des recherches, il y a la cellule vivante de nos tissus à l'étude histologique, physiologique et chimique de laquelle il faut de plus en plus revenir.

Nous regrettons de ne pouvoir donner cette leçon; voici le parallèle de ces deux cellules dans lequel leurs apalogies sont magistralement mises en lumière:

Le leucocyte est mobile, polymorphe à la manière de la plupart des bactéries. Les globules du sang sont sphériques, les épitheliums allongés, les fibres élastiques enroulées comme les microcoques, les batonnets courts, les vibrions; les cils vibratils qui se rencontrent sur la surface de revêtement de quelques-unes de nos muqueuses existent aussi sur quelques-uns de nos infiniments petits, comme la virgule du choléra. Le noyau, absent des hématies de l'adulte, est présent dans la plupart de nos éléments anatomiques. Chez les bactériacées, il fait fréquemment défaut; Butschli, cependant, l'a décrit chez plusieurs espèces. Dans les deux groupes de cellules, le protoplasme est albuminoïde, granuleux; il fixe avec intensité les réactifs colorants s'il est en parfaite vitalité, ou, au contraire, les retient avec peine s'il est en voie de dégénérescence. Dans les deux groupes, également, vous constatez la consommation d'oxygène, la production d'acide carbonique, la vie suivant les processus aérobie et anaérobie; vous enregistrez l'utilisation des principes hydrocarbonés, des substances protéiques; de même, si vous venez à prendre en considération les sécrétions tant de nos cellules que des bactéries, vous pouvez constater, d'un côté comme de l'autre, l'apparition des acides, surtout des acides gras, la formation de l'urée ou des principes ammoniacaux correspondants, la production de pigments: sanguin, biliaire, prodigiosus, pigment vert, pigment bleu; la genèse de diastases : ptyaline, pepsine, trypsine, invertine ou d'éléments diastasiques dans la diphtèrie, le tétanos; la fabrication de leucomaines d'une part, de ptomaines d'autre part.

Pour nos cellules comme pour les bactériacees, au point de vue physiologique, les plus actives, parmi ces sécrétions, sont en même temps les moins abondantes. Il est encore permis de remarquer qu'on peut modifier tous ces attributs relatifs au mouvement, à la structure, à l'alimentation, aux sécrétions, comme aussi à la reproduction qui s'effectue dans les deux catégories d'êtres vivants suivant des procédés analogues, en faisant intervenir des agents atmosphériques : lumière, variations thermiques, ayant action et sur les microbes et sur les tissus.

Précis de chimie physiologique et pathologique; par M. L. HUGOUNENQ (1). — Dans la préface, l'auteur s'applaudit que la chimie, dans les écoles de médecine, ne soit plus une étude préparatoire, mais qu'il y ait un enseignement de la chimie médicale. Abstraction faite de quelques très grands esprits qui, à l'exemple de Lavoisier, de Claude Bernard ou de Pasteur, ont mis au service de leurs conceptions la précision rigoureuse des procédes chimiques, nul ne peut se flatter, et aujourd'hui moins que jamais, de possèder la double éducation du chimiste et du physiologiste. De là découle la nécessité de créer, dans cette grande science qu'est la physiologie, un domaine restreint, une spécialité où s'exerce l'activité des chimistes.

En Allemagne, la chimie physiologique s'est constituée en une discipline indépendante, ayant ses chaires, ses laboratoires et ses recueils périodiques, possédant, en un mot, toutes les ressources que comporte son développement. Le moment n'a jamais été plus favorable pour réaliser en France le même progrès, et rien ne sera plus facile si chacun veut apporter à cette œuvre l'esprit qu'il

<sup>(1)</sup> Ce livre fait partie d'une collection intitulée. Nouvelle bibliothèque de l'étudiant en médecine, sous la direction du professeur L. Testut, chez O. Doin, à Paris. — 1 vol gr. in-18 cartonné toile de 612 pages, avec 111 fig. dans le texte, dont 14 tirées en couleurs et une planche chromolithographique hors texte. Prix: 8 francs.

faut y apporter, j'entends l'esprit physiologique et, en un mot aussi, l'esprit médical.

Il a restreint, dans son livre, les notions chimiques à ce qui est indispensable pour l'intelligence du sujet, et il a développé, au contraire, tout ce qui peut directement ou indirectement être utile à l'éducation professionnelle.

L'ouvrage est divisé en cinq parties :

Première partie. — Principes immédiats de l'organisme : albuminoïdes, hydrates de carbone, matières grasses, minérales, fermentations.

Deuxième partie. — Le milieu extérieur : chimie de l'alimentation, salive, suc gastrique, liquides intestinaux, fèces, respiration, chaleur animale.

Troisième partie. — Le milieu intérieur: sang, lymphe, transsudats, pus, tissus divers, chimie des organes, sécrétions diverses.

Quatrième partie. - L'urine.

Cinquième partie. — Mutations de matières : à l'état physiologique, variations pathologiques des échanges nutritifs, chimisme microbien.

Ce livre comprend l'ensemble des connaissances que doivent avoir aujourd'hui un jeune médecin et un jeune pharmacien; la cinquième partie renferme beaucoup de notions peu connues, encore très clairement résumées.

Sur le phosphate bicalcique; par M. A. BARILLE, pharmacien principal de l'armée (1).

Le Codex a adopté, pour la préparation du phosphate bicalcique, le procédé de M. Falières, qui consiste à précipiter une solution de phosphate disodique par une chlorure de solution de calcium.

Ce procédé présente l'inconvenient de passer par le phosphate disodique, ce sel résultant déjà de la décomposition du phosphate acide de chaux par un excès de carbonate de soude.

<sup>(1)</sup> Le mémoire dont nous ne donnons ici qu'un simple extrait d'après les Arch. de Méd. et de Pharm. milit., a été honoré du prix de pharmacie militaire en 1897.

Cette méthode indirecte donne en outre un produit mal cristallisé, difficile à laver, mélangé généralement d'une proportion plus ou moins grande de phosphate bicalcique.

Il devenait donc nécessaire d'indiquer un moyen d'obtenir directement le phosphate bicalcique dans un état de pureté suffisante pour l'usage médical. Nous pensons avoir atteint ce but.

La méthode que nous présentois nous paraît plus rationnelle (1). D'une exécution rapide, elle donne, à un prix de revient moins élevé, un sel nettement cristallisé, dont la formule, vérifiée par l'analyse, répond exactement à celle du phosphate bicalcique à quatre équivalents d'eau.

#### Formule de la préparation.

| Pr : = Poudre d'os calcinés à blanc     | 1 kilogr. |
|---|-----------|
| Acide chlorhydrique du commerce à 1,17. | 1,454     |
| Ammoniaque liquide à 0,925              | 0,442     |

Délayez la poudre d'os avec de l'eau chaude, de manière à en faire une bouillie épaisse bien homogène, que vous traiterez successivement par la quantité d'acide chlorhy-drique indiquée. Lorsque la réaction sera terminée, ajoutez environ trois litres d'eau chaude. Le sel formé se dissoudra et la liqueur deviendra à peu près claire. Versez dans une jarre la solution chlorhydrique filtrée et amenée au volume de dix litres. Précipitez-la lentement par l'ammoniaque préalablement étendue de vingt fois son poids d'eau.

La liqueur qui surnage le précipité formé de phosphate bicalcique doit, à la fin de l'opération, être encore faiblement acide et ne donner qu'un trouble très léger par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

Le précipité, recueilli sur un linge mouillé, sera lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage, acidulées par l'acide nitrique, ne précipitent plus par l'azotate

<sup>(1)</sup> Voir aussi un travail de M. Cornélis sur les phosphates calciques (Journ. de Pharm. et Chim. [5], XIII, p. 29).

d'argent; il sera desséché rapidement à une température de 60° environ et ne devra présenter à l'examen microscopique aucune trace de phosphate tricalcique amorphe.

Le phosphate bicalcique ainsi obtenu est en poudre blanche brillante, très légère. Il cristallise en lamelles transparentes, à apparence hexagonale, qui sont monoréfringentes en lumière polarisée parallèle ou convergente.

L'emploi de l'acide chlorhydrique du commerce, dans la préparation du phosphate bicalcique, ne présente aucun inconvénient. Le sel obtenu ne peut, en effet, contenir de produits arsenicaux du moment que la solution à précipiter doit demeurer toujours acide.

On pourrait substituer le carbonate d'ammoniaque à l'ammoniaque pour effectuer la précipitation; il se produirait alors un dégagement d'acide carbonique.

Le même procédé donnerait également du phosphate bicalcique si l'on partait du phosphate de chaux précipité des pharmaciens.

Mode de formation lente, sous cloche, du phosphate bicalcique cristallisé. — Sous une cloche en cristal, reposant sur une plaque de verre dépoli, plaçons, dans une assiette creuse pleine d'eau distillée, un cristallisoir contenant une solution chlorhydrique d'os calcinés au dixième.

Si nous versons chaque jour, dans l'eau de l'assiette, quelques gouttes d'ammoniaque, nous voyons, au bout d'un certain temps, se former à la surface de la liqueur phosphatique une croûte cristalline transparente qui augmente graduellement d'épaisseur et est constituée par du phosphate bicalcique pur.

Pour permettre à la réaction de se continuer, il est indispensable de faire tomber cette croûte de temps à autre au fond du cristallisoir.

L'expérience, pour être complète, exige une vingtaine de jours environ. La liqueur restant dans le cristallisoir ne contient que des traces d'acide phosphorique et donne seulement les réactions du chlore, de l'ammoniaque et de la chaux. Ce mode assez curieux de formation, par l'action lente de vapeurs ammoniacales très diffusées, serait réalisable industriellement dans des conditions pratiques et économiques, le chlorhydrate d'ammoniaque pouvant être récupéré des eaux-mères à l'état d'ammoniaque.

Le phosphate bicalcique ainsi obtenu possède également quatre équivalents d'eau de cristallisation. Au lieu d'être en poudre opaque et légère, comme dans la préparation précédente, avec une cristallisation reconnaissable seulement au microscope, il est cohérent, transparent, et se présente sous une texture visiblement cristalline.

Nous avons pu constater que, sous cet état, il cristallise dans le système monoclinique, sous forme de lamelles parallélogrammiques bordées par un biseau de facettes.

De l'alcoolisme; par le docteur H. Barella, membre de l'Académie royale de Belgique (1).—L'auteur de cepetit et très intéressant livre lutte depuis vingt ans, par la parole et la plume, contre l'alcoolisme. Il y expose avec conviction et sans prétention, comme il le dit dans sa préface, les questions diverses relatives à l'alcoolisme. C'est une œuvre de vulgarisation que chacun doit chercher à faire pénètrer dans les populations.

Manuel pratique d'analyse chimique appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux; par M. E. FLEURENT (2). — L'ouvrage de M. Fleurent est un Manuel pratique destiné à servir de guide à tous ceux qui manient les produits chimiques, industriels et commerciaux.

En écrivant son livre, l'auteur a cherché à réaliser un triple but :

Exposer, en les soulageant de tous les détails théoriques, les méthodes générales d'analyses minérales qua-

<sup>(1) 1</sup> vol. in-12 de 155 pages; Société belge de librairie, à Bruxelles.

<sup>(2) 1</sup> vol. in-8° écu de 582 pages, avec 101 figures, cartonné à l'anglaise Prix : 12 fr. (Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.)

litative et 'quantitative et l'analyse organique élémentaire.

Éviter des recherches trop longues à ceux qui sont pressés par le temps ou qui n'ont pas pour cela des connaissances suffisantes, en ne donnant, pour l'examen de chaque produit soumis au contrôle chimique, qu'une seule méthode, 'quelquefois deux, devant conduire rapidement au résultat qu'on envisage. Enfin, réunir dans un même cadre l'étude des produits les plus importants en même temps que les plus divers: Produits métalloïdiques et métalliques, engrais minéraux et organiques, produits végétaux et animaux, boissons fermentées, etc.

De nombreux tableaux sont intercalés à la fin de chaque chapitre et donnent les résultats des applications des méthodes développées dans le texte.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences (29 novembre 1897).

— A Matrot: Sur la transformation de la sorbite en sorbose par le mycoderma vini.

— (6 décembre 1897). — A. Leduc: Dissociation présumée du chlore aux températures élevées. — G. Sagnac: Sur la transformation des rayons X par les métaux. — A. Colson: Causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques. — Wyrouboff et A. Verneuil: Sur l'unité élémentaire du corps appelé cérium. — H. Causse: Sur une réaction particulière aux orthophénois et sur les dérivés de l'antimonyle-pyrocatéchine. — Omékansky: Sur un ferment de la cellulose.

Gazzetta chimica italiana, XXVII [1], Fasc. 5, 10 juin 1897. — E. Carlinfanti: La crioscopie appliquée à l'analyse du lait. — F. Zecchini: Action, sur le zinc, de l'acide chlorhydrique dissous dans des dissolvants organiques.

Fascicule 6, 12 juillet 1897. — G. Ciamician et P. Silber: Sur la composition de la curcumine. — G. Bruni: Sur la méta-dioxy-β-phénylcoumarine.

<sup>— [</sup>II], Fasc. 1, 18 août 1897. — F. Canzoneri: Quelques observations sur l'huile d'olive de la Pouille. — A. Soldaini et ·E. Berte: Analyse de l'essence de citron. — D. Lo Monaco: Sur la formule de constitution de l'oxysantonine. — A. Cavalli: Recherche du nickel en présence du cobalt.

<sup>—</sup> Fascicule 2, 31 août 1897. — G. Oddo: Recherches sur le menthone; Notice sur quelques substances du groupe du camphre. — N. Tarugi et G. Niochiotti: Étude de quelques réactions du ferrocyanure de potassium avec le glucose et de leur application à l'analyse volumétrique. — A. Soldaini: Sur les alcaloïdes du lupin blanc.

### SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 8 décembre 1897. — M. Josias, président, félicite, au nom de la Société de thérapeutique, M. le professeur **Pouchet** à l'occasion de sa nomination de membre de l'Académie de médecine.

M. Jasiewicz signale à l'attention des médecins une spécialité de pilules à base de noix vomiques contre la constipation, dont l'emploi peut être cause d'accidents; alors que le prospectus indique comme inoffensive la dose de 6 pilules par jour, avec 3 seulement de ces pilules on observe quelquefois des phénomènes d'intoxication graves. Ces pilules ont déjà fait l'objet d'une communication analogue de M. Duchesne.

M. Petit fait une communication sur l'identité de la digitaline et de la digitoxine.

J'ai l'honneur, dit-il, de présenter à la Société, en mon nom et au nom de M. Polonowski, un échantillon de digitaline cristallisée en beaux cristaux. Elle fond très exactement à 241° et présente toutes les réactions de la digitaline absolument pure.

En cherchant des moyens d'identifier le produit, nous avons pensé à examiner s'il avait une action sur la lumière polarisée: il est dextrogyre.

Une solution à 2 p. 100 dans l'alcool à 95° nous a donne à 18° un pouvoir rotatoire  $(\alpha)^{\bullet} = +11^{\circ},8$ . Il est plus élevé dans le chloroforme; en solution à 2 p. 100 à 18° centigrades  $(\alpha)^{\bullet} = +17^{\circ},2$ .

Nous avons examiné une digitoxine allemande très bien cristallisée. Elle nous a donné le même point de fusion, le même pouvoir rotatoire en solution alcoolique et chloroformique et les mêmes réactions chimiques.

Ces deux corps sont donc absolument identiques.

Il y a quelques années, l'un de nous a examiné la digitoxine provenant de la même maison. Elle commençait à



fondre vers 110°. La fusion complète avait lieu à 215°. C'était un produit impur.

M. Gallois lit un rapport sur le traitement du lymphatisme. Après une étude de la pathogénie de cette affection. où l'auteur définit le lymphatisme une prédisposition à le scrofule et émet cette opinion, que les vrais lymphatiques sont des adénoïdiens, M. Gallois résume ainsi le traitement du lymphatisme:

Faire l'ablation des végétations adénoïdes si elles sont développées.

Traiter l'anémie par le fer, la dyspepsie par les amers sous forme du sirop suivant :

| Sirop de quinquina Sirop de gentiane | ٠. | • | • | - 1 | àà 20 | 0sr |
|--------------------------------------|----|---|---|-----|-------|-----|
|                                      |    |   |   |     |       |     |
| Teinture d'iode lodure de potassium. |    | : | : | •   | àà    | 2gr |

Contre l'état septicémique ou auto-infectieux latent, prescrire l'arsenic, l'iodoforme, l'huile de foie de morue.

Recommander autant que possible la vie au grand air, au bord de la mer, la gymnastique, l'hydrothérapie.

Pour éviter le passage du lymphatisme à la scrosule, qui se fait par la pénétration de microbes divers, et particulièrement le bacille de Koch, au niveau des lésions adénoïdiennes du naso-pharynx, d'où production d'adénite cervicale, il faudra éviter à ces sujets le contact de malades atteints de lésions pulmonaires infectieuses (grippe, rougeole, coqueluche, diphtérie, tuberculose) et assurer l'antisepsie des fosses nasales et du pharynx au moyen de pulvérisations boriquées et de gargarismes antiseptiques.

M. Pouchet présente au nom de M. Mignon une note concernant un cas de susceptibilité particulière pour le calomel. Une stomatite très intense fut provoquée chez un homme de quarante-quatre ans, tuberculeux, par l'ingestion d'une dose de 0<sup>st</sup>,50 de calomel prise en deux fois.

Ferd. VIGIER.

## ACADÉMIE DE MÉDECINE :

Séance solennelle du 14 décembre 1897. 

M. Bergeron. secrétaire perpétuel, a tracé de sa plume fine et élégante l'éloge de Caventou, père du président de l'Académie pour l'année présente. Celui-ci l'a remercié, en termes émus, de « la pensée pleine de délicatesse qui lui a fait choisir cette séance qu'il avait l'honneur insigne de présider, pour retracer dans un langage élevé la vie de son vénéré père ».

Le prix Buignet a été attribué à M. Deniges, pour ses nombreux et importants travaux; le prix Nativelle, à M. Macquaire, pour ses recherches sur le maté

La Commission du prix Alvarenga a eu le regret de ne pouvoir décerner le prix à MM. Schlagdenhauffen et Reeb pour leur ouvrage intitulé: Contribution à l'étude du genre Coronilla, parce que cette importante étude n'était pas présentée dans les conditions matérielles imposées par le testateur.

Le prix Alvarenga a été partagé entre M. Moreigne et M. Carrière.

#### VARIÉTÉS

Corps de santé militaire. — Par décret en date du 9 décembre 1897, ont été nommés dans le cadre des officiers de réserve et de l'armée territoriale:

Au grade de pharmacien aide-major de 2º classe de réserve : MM. les pharmaciens de 1º classe Legendre, Barthès, Azaïs, Cabanel, Guillemot, Savé, Beyègue, Souze, Dechaume, Cailleret;

Au grade de pharmacien aide-major de 2º classe de l'armée territoriale : MM. les pharmaciens de 1º classe Descudé et Chevretin.

Le Gérant: GEORGES MASSON.

#### TRAVAUX ORIGINAUX

Transformation de la sorbite en sorbose par le « mycoderma vini »; par M. A. Matrot.

On a observé fréquemment l'oxydation biologique der héxites: en particulier, Brown a transformé la mannite en lévulose à l'aide du Bacterium aceti; M. Bertrand à changé la sorbite en sorbose par l'intervention d'une bactérie ánalogue. Tout récemment, MM. Vincent et Delachanal ont produit de la lévulose à partir de la mannite en employant la même bactérie que M. Bertrand. Les bactéries considérées dans les expériences précitées ne sont pas les seuls microbes capables d'effectuer de semblables oxydations. Pasteur avait reconnu qu'une levure, le Mycoderma vini détruisait un grand nombre de substances hydrocarbonées.

J'ai observé qu'en abandonnant des jus de sorbes à l'air comme le faisait Pelouze, pour oxyder la sorbite qu'ils renferment et la changer en sorbose, on obtient, suivant les circonstances, des résultats très discordants ; cela m'a expliqué les difficultés et les contradictions que l'on a rencontrées en répétant l'expérience initiale de Pelouze. Dans un petit nombre de cas, cependant, la production de l'hexose est considérable; dans tous, le liquide est recouvert d'un voile analogue à celui des mycolevures.

Les levures aerobies pouvaient être, d'après cela, des agents actifs d'oxydation de la sorbite. J'ai entrepris de contrôler cette supposition et de rechercher parmi les mycodermes dont j'avais constaté la présence, l'agent ou les agents de la fixation de l'oxygène de l'air. J'ai aussi cherché les conditions favorables au développement et à l'action de ces microorganismes.

Le jus de sorbes est le liquide que j'ai employé le plus couramment pour mes cultures. Je l'ai préparé avec les baies du Sorbus aucuparia, recueillies à l'arrière saison. Celles-ci ont été pressées, et le moût obtenu, soumis à la fermentation alcoolique pour détruire les sucres fermentescibles. Sa densité était d'environ 1.05.

J'ai abandonné à eux-mêmes, simultanément et dans des conditions variées, plusieurs échantillons de jus de sorbes. Au bout de quelques jours, j'ai dosé le sucre réducteur dans chacun d'eux. J'ai trouvé la sorbose présente en assez grande proportion dans une expérience pendant laquelle le liquide avait été exposé à une température de 25 à 35°. Le voile qui recouvrait le liquide riche en sorbose, examiné au microscope, était formé de cellules analogues à celles des levures et de bactéries en moindre abondance.

J'ai séparé ces deux espèces bien distinctes de microorganismes et je les ai ensemencées sur le liquide de culture stérilisé. Les levures effectuaient l'oxydation; les bactéries ne la réalisaient pas. Il était donc impossible de confondre ce ferment avec ceux étudiés par Brown et par M. Bertrand. M. Bourquelot, dont on connaît la compétence en cette matière, a bien voulu examiner ces mycodermes oxydants; il leur a trouvé toutes les apparences des fleurs de vin.

J'ai alors ensemencé du jus de sorbes avec de la fleur de vin ordinaire, et j'ai obtenu, à 30°, une rapide production de sucre réducteur. D'un autre côté, j'ai ensemencé de même du vin avec le ferment recueilli sur la culture riche en sorbose; il a recouvert le liquide du voile caractéristique et son examen au microscope l'a montré formé de cellules identiques à celles du Mycoderma vini. Enfin, des essais variés de culture, effectués comparativement avec les deux mycodermes, m'ont donné des végétations de même apparence dans tous les cas. D'autre part, j'ai extrait le sucre réducteur produit dans de nombreuses expériences de ce genre. Je l'ai trouvé constamment identique à lui-même, quel qu'ait été le ferment employé dans l'oxydation.

J'ai des lors, cru pouvoir admettre, dans une certaine

mesure, que le ferment que j'avais isolé sur le jus de sorbes est identique au Mycoderma vini.

Il restait à caractériser plus précisément le sucre résultant de l'oxydation. Celui-ci se comportait vis-à-vis des dissolvants comme la sorbose obtenue par la méthode de M. Bertrand. Combiné à la phénylhydrazine dans les conditions adoptées par M. Maquenne (C. r. 112—799), le poids d'osazone obtenu (0.84) correspondait au rendement caractéristique de la sorbosazone; le point de fusion du produit (164°) était bien celui indiqué pour le dérivé de la sorbose. Le sucre formé par l'oxydation était donc de la sorbose.

Des fermentations faites à diverses températures m'ont montré que la plus favorable était 30°. A cette température, l'oxydation de la sorbite est réalisée par le Mycoderma vini avec une rapidité beaucoup plus grande que par les bactéries employées jusqu'ici. J'ai été conduit ainsi à adopter la méthode suivante pour préparer la sorbose.

Le suc des baies est débarrassé par la fermentation alcoolique des sucres capables de la subir. Il est ensuite placé sous une faible épaisseur dans des vases à fond large; on peut employer avec avantage des cuvettes pour photographie. On ensemence largement de fleurs de vin et on met à l'étuve à 30°. La marche de l'opération est suivie à la liqueur de Fehling. L'oxydation est terminée quand la réduction n'augmente plus. Sa durée varie suivant la surface du liquide; avec une surface de 3de par litre, la proportion de sorbose augmente d'environ 10se par vingt-quatre heures.

La fermentation terminée, on défèque le liquide par l'acétate de plomb. L'excès de plomb est enlevé par l'acide sulfurique, et le liquide est filtré. On évapore au bainmarie ou dans le vide jusqu'à consistance de sirop; la sorbose cristallise par refroidissement. On la purifie par recristallisation.

On peut obtenir la sorbose de la même manière avec la sorbite pure ou avec les résidus incristallisables de la préparation de celle-ci. On dissout ces substances dans du vin ou dans un liquide nutritif artificiel. La proportion de sorbite ne doit pas dépasser 10 p. 100. Il arrive parfois que le ferment ensemencé sur les solutions de ce genre ne se développe pas. On tourne la difficulté en cultivant le mycoderme sur un peu de vin; lorsque le microbe recouvre la surface, on enlève le liquide sous-jacent et on le remplace par la liqueur chargée de sorbite. La fermentation se continue dès lors régulièrement.

En terminant, j'ajouterai quelques mots sur un autre ordre de faits. J'ai remarqué que, suivant la nature des liquides sur lesquels il est cultivé, et aussi suivant la température, le *Mycoderma vini* se développe différemment et prend des formes variées. Qu'il s'agisse là de plusieurs formes, ou ce qui est moins vraisemblable, de plusieurs espèces, l'action exercée sur les alcools polyatomiques par les végétaux de formes différentes est ellemême différente.

Je poursuis l'étude de ces particularités que j'ai déjà constatées dans un assez grand nombre d'expériences.

Ces recherches ont été faites et sont continuées au laboratoire de M. Jungfleisch.

#### Nouvel uréomètre à eau; par A. Chassevant.

La réaction classique de l'hypobromite de soude sur l'urée est la méthode la plus généralement employée pour doser cet élément dans les urines.

On mesure le volume d'azote dégagé pendant la réaction et, soit par le calcul, soit au moyen de tables toutes faites, soit en comparant ce volume avec celui dégagé par une solution titrée d'urée dans les mêmes conditions, on évalue la proportion d'urée contenue dans les urines.

Cette méthode de dosage est suffisamment précise, si l'on mesure avec exactitude le volume de l'azote dégagé à une pression et à une température exactement connue. Un bon uréomètre doit :

- 1º Étre d'un maniement facile et simple;
- 2º D'une étanchéité parfaite;
- 3º On doit pouvoir y introduire le réactif et l'urine en toute sécurité, sans que la réaction puisse commencer avant qu'il ne soit fermé; en un mot, la réaction doit se faire en vase clos, pour qu'aucune partie de l'azote dégagé ne puisse s'échapper;
- 4° Le tube mesureur doit être divisé en dixièmes de centimètre cube, pour permettre d'évaluer le volume gazeux dégagé avec cette approximation;
- 5° On doit pouvoir ramener les gaz qu'il contient à la même pression au commencement et à la fin de l'expérience:
- 6° Cette température et cette pression doivent être les mêmes dans toutes les parties de l'appareil.

Ces deux dernières conditions sont indispensables à réaliser, pour qu'il n'y ait pas de variation du volume de l'air primitivement contenu dans l'uréomètre, et pour que l'augmentation de volume gazeux représente exactement le volume de l'azote dégagé dans la réaction, à la température et à la pression observées.

Les uréomètres à mercure permettent, dans une certaine mesure, de réaliser ces conditions; mais leur emploi nécessite une cuve à mercure, et leur manipulation est assez délicate. En outre, ils ne répondent pas à la troisième des conditions énoncées.

Les uréomètres à eau qui existent, plus faciles à manier en général, ne permettent pas de réaliser les conditions nécessaires pour obtenir un dosage exact.

Pour réaliser ces desiderata, nous avons imaginé le dispositif suivant :

Notre uréomètre se compose d'un tube, gradué en dixièmes de centimètre cube, surmonté de deux boules soufflées, lesquelles sont réunies entre elles par un siphon latéral, ce qui transforme la boule supérieure en vase de Tantale.

La disposition des tubes intérieurs permet aux gaz de

circuler librement dans le tube gradué et dans les deux boules, tout en empéchant les liquides contenus dans les boules de se répandre dans le tube gradué; ce dispositif assure constamment l'égalité de pression dans toutes les parties de l'appareil.

Les boules sont munies chacune d'une ouverture pour



permettre l'introduction des réactifs et de l'urine; ces ouvertures sont fermées hermétiquement par des bouchons en caotchouc.

L'uréomètre est lesté par une petite masselotte en plomb, maintenue à la partie inférieure du tube mesureur par deux bagues en caoutchouc. Cette masselotte est destinée à assurer l'équilibre de l'appareil et à lui permettre de s'enfoncer dans l'éprouvette remplie d'eau; elle peut faire l'office de pied lorsque l'uréomètre est sorti de l'éprouvette. Sa forme spéciale permet à l'air de s'échapper et empêche l'introduction de bulles gazeuses dans le tube gradué lorsqu'on l'immerge.

Un fil de laiton disposé en anse permet de soulever l'appareil sans le toucher avec les doigts.

Pour faire un dosage, l'uréomètre, muni de sa masselotte de plomb et de l'anse en fil de laiton, est maintenu verticalement; on met dans la boule inférieure un volume connu d'urine, 2cc, par exemple, ou de la solution d'urée. Dans la boule supérieure, on place un excès de réactif. On ferme hermétiquement l'ouverture de la boule inférieure, puis on plonge lentement l'appareil dans l'éprouvette remplie d'eau à la température du laboratoire, jusqu'à ce que le niveau de l'eau qui monte dans le tube gradué vienne affleurer une des divisions supérieures de la graduation, le 4° ou le 5° centimètre cube, par exemple. On bouche alors hémétiquement l'ouverture de la boule supérieure et l'on fait plonger complètement l'uréomètre dans l'éprouvette; l'eau doit être suffisante pour nover totalement l'appareil. On s'assure alors que les bouchons sont hermétiques, en constatant qu'il ne se forme pas de bulles gazeuses au niveau des ouvertures des boules: puis on laisse la température des gaz contenus dans l'uréomètre s'équilibrer avec celle de l'eau environnante. Cet équilibre est atteint lorsque deux observations successives ont montré que le niveau de l'eau ne s'élève plus dans le tube gradué, qui fait fonction de cloche.

On note alors la température de l'eau et la pression atmosphérique; puis. soulevant lentement l'uréomètre par son anse de laiton, on amène le niveau de l'eau dans le tube gradué, à affleurer celui de l'eau contenue dans l'éprouvette.

On note le point d'affleurement, 4<sup>ce</sup>,2, par exemple. On replonge l'uréomètre dans l'eau; puis on amorce le siphon en inclinant l'ensemble de l'appareil de façon à ce que le niveau du liquide contenu dans la boule supérieure atteigne le niveau de la courbure supérieure du

siphon; on redresse alors l'appareil. Le réactif passe complètement de la boule supérieure dans la boule inférieure; on facilite le mélange en agitant l'uréomètre sans le sortir de l'eau. L'hypobromite réagit sur l'urée, l'azote se dégage.

Lorsque la réaction est terminée, on note la température de l'eau, et, en ajoutant de l'eau froide ou chaude, on ramène l'eau de l'éprouvette à la température initiale.

On laisse la température des gaz, contenus dans l'uréomètre, qui se sont échauffés pendant la réaction, s'équilibrer avec celle de l'eau environnante; cet équilibre est atteint lorsque deux lectures successives montrent qu'il n'y a plus ascension de l'eau dans le tube gradué. On soulève alors l'uréomètre par son anse de laiton, de façon à amener le niveau de l'eau contenue dans le tube gradué à affleurer celui de l'eau contenue dans l'éprouvette. On lit le nouveau point d'affleurement : 18°.4, par exemple. La différence entre les deux lectures donne exactement le volume d'azote dégagé par la réaction à la température de l'eau et à la pression observée.

$$18^{cc}, 4-4^{cc}, 2=14^{cc}, 2;$$

14<sup>e</sup>,2 serait dans l'exemple choisi le volume de l'azote dégagé.

L'évaluation de l'urée se fait alors par une des méthodes classiques : calculs, tables, ou comparaison avec le volume d'azote dégagé dans les mêmes conditions par un volume connu d'une solution d'urée titrée.

Pour faire des recherches de grande précision, on peut opérer sur le mercure, en employant la cuve de Doyère, qui permet d'évaluer les volumes gazeux à température et à pression connues et constantes. On peut alors substituer à l'hypohromite le réactif de Millon, qui dégage à la fois l'azote et l'acide carbonique de l'urée.

Cet appareil, outre son application au dosage de l'urée, permet de faire le dosage de l'azote total, par la méthode d'Henninger, et aussi de mesurer avec exactitude les volumes des gaz dégagés par l'action d'un liquide sur un autre: par exemple, l'acide carbonique dans une solution de carbonate, etc.

Lorsqu'on veut mesurer un dégagement gazeux contenant des gaz solubles dans l'eau, l'acide carbonique, par exemple, et qu'on n'a pas à sa disposition de cuve à mercure, il suffit de mettre dans l'éprouvette de la glycérine au lieu d'eau, ou tout autre liquide qui ne dissolve pas le gaz dégagé.

Note sur le tfol (pierre à savon des Arabes) et sur un procédé pour émulsionner l'huile lourde de houille; par M. Lahache, pharmacien-major à Constantine.

L'usage général que les Arabes font, en Algérie et en Tunisie, du tfol, pour nettoyer leurs burnous, nous a suggéré d'essayer ce savon minéral à l'émulsion de l'huile lourde de houille.

Le tfol (pierre à savon des Arabes) se vend sur tous les marchés indigènes, depuis Oran jusqu'à Tunis (1). C'est une substance légèrement circuse, onctueuse au toucher. Des gîtes existent dans tous les départements algériens : personnellement, nous connaissons celui de Sidi-Khaled où s'approvisionnent les riverains de l'Oued-Djedi et quelques oasis des Zibans.

La couleur du tfol peut varier du rouge au gris et au blanc d'albâtre, suivant les oxydes métalliques qu'il contient. Sa composition n'est pas uniforme, mais les différentes variétés renferment comme éléments essentiels:

Des silicates alcalins et terreux;

Du carbonate de chaux;

De la silice gélatineuse libre;

De l'argile;

Des sulfates et des chlorures alcalins et terreux (en faible quantité).

La quantité de matières solubles dans l'eau est trop

<sup>(1)</sup> Il est probable qu'on en trouve sur les marchés de toute l'Afrique septentrionale.

faible pour qu'on puisse attribuer à des carbonates alcalins les qualités que les Arabes ont reconnues depuis longtemps à cette roche.

Celle-ci agit comme absorbant dans l'action du lavage. M. le général de la Roque, commandant la division de Constantine, a bien voulu nous faire remettre plusieurs échantillons de tfol.

Il résulte des expériences faites dans notre laboratoire, que, en moyenne, 20<sup>gr</sup> de ce savon minéral finement pulvérisé suffisent pour absorber complètement 100<sup>gr</sup> d'huile lourde de houille, quelle que soit la densité de cette dernière; l'eau ajoutée en toutes proportions au mélange ne détermine, en aucun cas, la séparation de l'huile. Par agitation on obtient avec l'eau une émulsion ne salissant pas le verre, dans laquelle on distingue, au microscope, l'huile amenée à un état de division qui caractérise l'émulsion.

Elle apparaît sous forme de globules variant de la grosseur d'un grain d'amidon de riz à la grosseur d'un gros grain d'amidon de blé.

Nous proposons donc de transformer d'abord l'huile lourde de houille en une pâte, avec le tfol. Cette pâte est encore plus facile à employer si, dans sa préparation, avant de verser l'huile sur la poudre, on humecte celle-ci de son poids d'eau; on obtient ainsi un produit très stable sous forme d'une pâte brune légère, crémeuse, parfaitement homogène et de consistance demi-fluide. Cette pâte est susceptible de donner extemporanément, paraddition d'eau et agitation, une émulsion parfaite et un liquide antiseptique d'un titre déterminé, quel qu'il soit, pouvant être utilement employé à l'arrosage du sol, à la désinfection des latrines, au lavage de certaines parties des bâtiments publics (écoles, casernes, hôpitaux, etc.).

Étant donnée la nature des éléments du tfol, qui sont neutres et à peu près insolubles, nous ne croyons pas que cette substance puisse diminuer la valeur antiseptique de l'huile lourde de houille.

Enfin, si le tfol peut être utilisé dans le cas qui nous

occupe, il en résultera de par son peu de valeur commerciale une grande économie pour l'État, puisqu'il en contera seulement à ce dernier la peine de recueillir cette roche dans les carrières dont il est le propriétaire.

Sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne; par M. Henri Hérissey (1).

J'ai été amené récemment, sur les conseils de M. Bourquelot, à examiner, dans un but de comparaison, le pouvoir rotatoire de divers échantillons commerciaux de chlorhydrate de cocaïne. Je dois dire dès l'abord que cette recherche effectuée sur cinq produits différents m'a donné des résultats sensiblement concordants (2). Trois échantillons possédaient un pouvoir rotatoire identique; ce dernier était de — 71°,66, en solution aqueuse à 2<sup>gr</sup> pour 100<sup>ce</sup>; dans les mêmes conditions, le pouvoir rotatoire des deux autres échantillons était de — 70°,83.

A première vue, ces chiffres élevés ne laissent pas que de surprendre; le Supplément du Codex donne, en effet, comme pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, la valeur  $\alpha_D = -52^{\circ}, 5$ , et, l'on trouve cette donnée reproduite dans de nombreux livres. En cherchant la cause de cette contradiction tout à fait en désaccord avec mes observations, j'ai été naturellement amené à me reporter à un travail publié par O. Antrick, en 1887 (3) sur le pouvoir rotatoire de la cocaïne et de son chlorhydrate.

L'auteur a déterminé le pouvoir rotatoire de cinq chlorhydrates de cocaïne différents; il a opéré dans des conditions tout à fait spéciales, d'ailleurs très bien déterminées, sur lesquelles nous devons dire quelques mots:

<sup>(1)</sup> Communication faite à la Société de Pharmacie (Scance du 1er décembre 1897).

<sup>(2)</sup> Ces déterminations, ainsi que celles que j'ai faites dans la suito ont été effectuées à la température de 14-16°.

<sup>(3)</sup> Das optische Verhalten des Cocaïns und eine Methode zur Prüfung seines salzsauren Salzes auf Reinheit; Ber. d. d. chem. Ges., 20, 1887, p. 310.

Antrick s'est servi, comme dissolvant, d'alcool étendu de densité 0,93529 à 20° et la raison qu'il en donne est le léger trouble observé dans les solutions aqueuses de certains produits examinés; les solutions ont été faites à des concentrations différentes; elles ont toutes été examinées à la température de 20°.

Les rotations observées ont conduit aux formules :

et 
$$\alpha_D = -[52,180 + 0,1588 q]$$
  
 $\alpha_D = -[67,982 - 0,15827 c];$ 

q est le poids d'alcool étendu contenu dans 100 parties en poids de solution; la valeur de c est exprimé par l'égalité c = pd, p étant le poids de cocaïne contenu dans 100 parties en poids de solution et d la densité de cette dernière à 20°.

Il est facile, d'après ces quelques données, de voir que les résultats d'Antrick ont été faussement interprétés, et qu'il est par suite inexact d'attribuer au chlorhydrate de cocaïne le pouvoir rotatoire — 52°,5.

A ce point de vue, j'ai repris l'examen d'un des produits mentionnés au commencement de cette note; ce produit, comme les quatre autres du reste, ne contenait pas d'eau de cristallisation. J'ai d'abord opéré sur le produit tel qu'il se présentait. Dans ces conditions, pour une solution à  $2^{gr}$  pour  $100^{ce}$ , on a  $z_0 = -71^{\circ},66$ .

Mais j'ai constaté que par un séjour prolongé à l'étuve de Gay-Lussac et refroidissement sur l'acide sulfurique,  $0^{gr}$ ,670 de matière perdaient  $0^{gr}$ ,003. En tenant compte de ce résultat, le pouvoir rotatoire devient :  $\alpha_D = -71^{\circ}$ ,95.

Le même échantillon a été recristallisé dans l'alcool absolu, puis séché sur l'acide sulfurique et on en a pris de nouveau le pouvoir rotatoire; on avait eu soin de réserver du produit une partie qui a servi à déterminer la perte éprouvée par la matière à  $100^{\circ}$ . Le résultat a été, on peut dire, le même que précédemment: pour une solution à  $2^{\circ}$ , 712 pour 100,  $\alpha_{D} = -71^{\circ}$ , 94.

Si l'on détermine le pouvoir rotatoire du chlorhydrate

de cocaïne en solution alcoolique, comme l'a fait Antrick, on trouve des nombres un peu inférieurs aux précédents. En solution à 2<sup>gr</sup> pour 100<sup>ce</sup>, on obtient avec un alcool de la concentration de celui de Antrick le pouvoir rotatoire — 69°,43, et avec un alcool à 80°, le pouvoir rotatoire — 68°,60.

La concentration fait également baisser le pouvoir rotatoire; en solution aqueuse à  $8^{\mu\nu}$  pour  $100^{cc}$ ,  $\alpha_D = -69^{\circ}$ , 15.

Tous ces nombres et en particulier ceux que nous avons obtenus avec des solutions alcooliques sont tout à fait comparables avec ceux trouvés par Antrick; ils sont seulement un peu plus élevés; mais les produits essayés par Antrick en 1887 étaient peut-être (c'est là du reste une simple hypothèse), moins bien purifiés que ceux que l'on peut trouver à l'heure actuelle; en tout cas, je n'ai jamais observé le moindre trouble dans les solutions aqueuses de chlorhydrate de cocaïne, circonstance qui avait cependant obligé l'auteur allemand à se servir d'alcool étendu.

Je citerai en terminant une dernière observation relative à l'influence que peut avoir l'eau à la température d'ébullition sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne en solution. Une solution à  $2^{gr}$  de chlorhydrate de cocaïne pour  $100^{ce}$  a été divisée en deux parts; l'une a été conservée comme témoin, l'autre a été versée dans un ballon de  $50^{ce}$  jusqu'au trait de jauge; le ballon a été plongé ensuite jusqu'au col dans l'eau bouillante d'un bain-marie, où on l'a maintenu pendant deux heures. On a laissé refroidir, puis on a rétabli le volume primitif et on a examiné la solution au polarimètre. La déviation a été trouvée la même pour les deux liquides :  $\alpha_0 = 2^{o},52$ .

Le pouvoir rotatoire n'avait donc été nullement influencé par ce traitement (1).

<sup>(1)</sup> Travail fait dans le Laboratoire de M. le professeur Bourquelot.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

#### Médicaments nouveaux.

Recherche de la kryofine dans l'urine; par M. E. Schrei-BER (1). — La kryofine est un produit de condensation de la phénétidine et de l'acide méthylglycolique (2); on l'a préconisée comme antipyrétique. On la retrouve déjà dans l'urine 15 à 20 minutes après l'ingestion. Si l'on ajoute du perchlorure de fer à l'urine, celle-ci prend une coloration rouge brun qui se produit immédiatement si la proportion de kryofine est assez élevée, et seulement au bout de quelque temps quand l'urine n'en renferme que des traces. La réaction se fait très nettement si on ajoute à l'urine, d'abord quelques gouttes de lessive de potasse, puis un peu de perchlorure de fer et si l'on filtre; le liquide filtré est rouge. L'urine préalablement filtrée sur du noir animal ne donne plus la réaction. L'éther ou le chloroforme agités avec l'urine, même si on l'a acidulée ou alcalinisée, ne lui enlève pas la kryofine. Le liquide que l'on obtient par distillation de l'urine acidulée avec de l'acide sulfurique ne donne de réaction ni avec le perchlorure de fer, ni avec l'eau de brome.

Par contre, l'urine acide donne la réaction indiquée par Ritsert comme caractéristique de la phénacétine : coloration brune lorsqu'on ajoute 4 à 5 gouttes d'une solution d'acide chromique à 3 p. 100 à 2<sup>cc</sup> d'urine.

L'urine donne en outre les réactions suivantes : 1º l'urine additionnée de 2 gouttes d'acide chlorhydrique, de 2 gouttes d'une solution de nitrite de soude à 1 p. 100 et de quelques gouttes d'une solution aqueuse alcaline de naphtol a, puis rendue alcaline avec de la lessive de

<sup>(1)</sup> Apotheker Zeitung, 1897, p. 740.

<sup>(2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], V, p. 567, 1897. — Il y a lieu de penser que le mot kryofine vient du grec xpvo;, froid.

potasse. prend une coloration rouge qui passe au violet par addition d'acide chlorhydrique; 2° si l'on fait bouillir 10<sup>cc</sup> d'urine avec 1 à 2<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique concentré et si, après refroidissement, on ajoute 3 à 5 gouttes d'une solution aqueuse saturée de phénol et un peu de solution filtrée d'hypochlorite de chaux, on obtient une coloration rouge brique qui passe au bleu si on sature avec de l'ammoniaque (réaction de l'indophénol).

Toutes ces réactions conduisent à cette conclusion que l'urine, après ingestion de kryofine, renferme de la phénétidine et du p-amidophènol. Em. B.

**Protargol.** — Depuis quelque temps, les pharmacologistes s'appliquent à chercher des combinaisons organiques d'argent non précipitables par les liquides de l'économie, et cela dans le but de combattre les catarrhes gonorrhéiques plus efficacement qu'on ne le fait avec le nitrate d'argent, par exemple.

Nous avons déjà cité l'argonine (1), combinaison sodicoargentique obtenue par Liebrecht et Röhmann, en précipitant une solution de nitrate d'argent et de caséinate de soude par l'alcool. L'argonine est soluble dans l'eau et la solution, qui est neutre au tournesol, ne précipite ni par le chlorure de sodium, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque. L'argent se trouve donc masqué dans cette préparation.

Nous pouvons citer encore l'argentamine, qui est une solution à 8 p. 100 de phosphate d'argent dans une solution aqueuse d'éthylène-diamine (2).

L'argentamine ne précipite pas non plus par le chlorure de sodium.

Mais l'argentamine présente une réaction alcaline, ce qui la rend caustique et en limite forcément l'emploi.

D'autre part, l'argonine est un corps peu stable que les acides dédoublent avec la plus grande facilité en ses

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], II, p. 153, 1895.

<sup>(2)</sup> Apotheker Zeitung, 1895, p. 893.

composants. M. A. Eichengrün (1) assure avoir réussi à préparer, avec certaines matières protéiques, une combinaison d'argent préférable aux précédentes, en ce sens que, non seulement elle ne précipite pas par les sulfures alcalins, mais encore qu'elle n'est décomposée ni par les alcalis, ni par les acides. Il donne à cette combinaison le nom de protargol.

C'est, dit-il, une poudre jaune clair qui se dissout facilement dans l'eau, sans qu'il soit besoin de prendre des précautions particulières. Les solutions sont de couleur brun clair; elles sont neutres et peuvent être chauffées sans inconvénient, à la condition de ne pas chauffer trop longtemps, auquel cas elles se foncent en couleur.

Elles ne sont pas précipitées par l'albumine, ni par le sel marin. Elles précipitent, il est vrai, par addition d'acide chlorhydrique concentré; seulement, le précipité n'est pas du chlorure d'argent, mais du protargol qui se redissout en étendant d'eau.

Le protargol renfermerait 8 p. 100 d'argent, tandis que l'argentamine n'en renferme que 6,3 et l'argonine 4,2 p. 100 seulement.

M. Eichenbrün affirme que son produit a été essayé dans la blenhorragic. On s'est servi d'abord de solutions à 0,25 p. 100, puis de solutions à 1 et 1,5 p. 100, et même, dans des cas d'uréthrite chez la femme, de solutions à 5 et 10 p. 100.

M. Eichengrün n'indique pas, dans sa note, comment il prépare le protargol. Faut-il rapprocher de celui-ci les composés que le professeur O. Lœw (2) a obtenus en 1883 en chauffant pendant plusieurs heures de l'albumine avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent; c'est ce que pense ce dernier; mais M. Eichengrün fait remarquer que, tandis que le protargol est une poudre jaune clair, soluble dans l'eau, les produits de M. O. Lœw sont des

<sup>(1)</sup> Ueber Protargol, Pharmaceutische centralhalle, XXXVIII, p. 640, 1897.

<sup>(2)</sup> Chem. Ztg., 1897, p. 876; d'après Pharm. centralhalle, XXXVIII, p. 739, 1897.

corps rouges ou bruns, insolubles dans l'eau et décomposables par les alcalis ou les acides faibles qui en séparent de l'argent métallique (1).

Quoi qu'il en soit, d'après M. Feodor Miehle (2), les solutions aqueuses de protargol ne s'obtiennent pas aussi facilement que le disent les fabricants de ce produit. Lorsqu'on l'agite avec de l'eau, il se forme une mousse persistante dans laquelle de petites particules de protargol se maintiennent en suspension et restent indissoutes. Si l'on veut aller vite, il faut agiter l'eau et le composé argentique dans un flacon un peu grand jusqu'à dissolution complète, puis séparer le liquide de la mousse. L'emploi d'une douce chaleur facilite l'opération.

Em. B.

**Captol.** — C'est le nom que donne le D' Eichhoff (3) à un produit de condensation du tannin et du chloral, produit qu'il préconise comme antiséborrhéique. Le captol se présente sous forme d'une poudre brun foncé, hygroscopique, qui se dissout peu dans l'eau froide et dans l'alcool. Il n'est pas modifié par les acides, mais les alcalis le décomposent avec coloration brun foncé. Chauffé avec de l'aniline et de la lessive de soude, il donne la réaction de l'isonitrile.

Sa solution est colorée en bleu noir par les sels de fer, mais la couleur disparaît par addition d'un acide tel que l'acide chlorhydrique ou oxalique.

Eichhoff recommande l'emploi de ce médicament contre les pellicules et la chute des cheveux. Primitivement, il le prescrivait en solution alcoolique à 1 ou 2 p. 100 pour frictionner la tête. Depuis quelque temps, un parfumeur de Cologne en a fait, sur ses indications, une spécialité sous forme de teinture de captol composée (4).

<sup>(1)</sup> Pharm. centralhalle, XXXVIII, p. 777, 1897.

<sup>(2)</sup> Ueber die Anfertigung von Protargollösungen; Apotheker Zeitung, 1897, p. 832.

<sup>(3)</sup> Apotheker Zeitung, 1897, p. 682.

<sup>(4)</sup> Apotheker Zeitung, 1897, p. 734.

La formule de cette teinture serait, d'après Eichhoff:

| Captol                  | . 1   |
|-------------------------|-------|
| Hydrate de chloral      |       |
| Acide tartrique         | . 1   |
| Huile de ricin          |       |
| Alcool à 65°            | 100   |
| Essence pour aromatiser | Q. s. |

L'analyse en a été faite par le D<sup>r</sup> Aufrecht; elle ne concorde pas complètement avec la formule ci-dessus (1). Le D<sup>r</sup> Aufrecht a trouvé, en effet :

| Chloral. |  |  |  |  | 0,76 p. 100 (anhydre) |
|----------|--|--|--|--|-----------------------|
| Tannin.  |  |  |  |  | 0,42                  |
| Alcool . |  |  |  |  | 54                    |
| Eau      |  |  |  |  | Q. s. p. faire 100.   |

et, en outre, de petites quantités non dosées, d'acide tartrique, d'huile de ricin, et d'huile essentielle. Le chloral a été dosé, après élimination de l'alcool, par réduction avec l'acide acétique et la poudre de zinc. Il se forme du chlorure de zinc que l'on dosc à la manière connue. Le tannin a été dosé par la méthode de Löwenthal.

Em. B.

#### Pharmacie.

Emploi du carragaheen pour émulsionner l'huile de foie de morue; par M. Barbi (2). — L'auteur se sert, comme agent émulsif, du carragaheen mondé préalablement des matières étrangères qui l'accompagnent et lavé. On fait une décoction aqueuse de ce produit à la dose de 15<sup>gr</sup> de carragaheen pour 1 litre. Dans 150<sup>gr</sup> de décocté filtré, on dissout 25<sup>gr</sup> de sucre blanc. Dans ce sirop, on incorpore au mortier, ou même simplement en agitant vivement le mélange, 80<sup>gr</sup> d'huile de foie de morue et l'on obtient ainsi une émulsion dans laquelle on n'aperçoit plus de gouttelettes d'huile, même à la loupe. Cette

<sup>(1)</sup> Pharm. Zeitung, 1897, p. 883.

<sup>(2)</sup> Bollet. chimic. farmac., 1897, 485; d'après Ap. Zeitung, 1897, 842.

émulsion serait très stable et préférable aux autres préparations analogues d'huile de foie de morue.

Barbi insiste, à propos de ce travail, sur les falsifications dont l'huile de foie de morue est souvent l'objet et il indique en particulier pour rechercher la colophane (!!), le procédé suivant (?): On traite 1<sup>gr</sup> d'huile par 12<sup>gr</sup> d'éther à 16°. Si l'huile renferme de la colophane, le mélange se trouble au bout de quelques minutes. Em. B.

Émulsions diverses d'huile de foie de morue. — I. Décoction de carragaheen (2 p. 100) 150, huile 240, glycérine 60, poudre de chocolat 30, teinture de vanille q. s. On triture le chocolat avec le mucilage et la glycérine, puis on chauffe jusqu'à ce que le mélange soit devenu homogène; on laisse refroidir, on ajoute l'huile et on bat de façon à obtenir une émulsion parfaite (1).

II. Émulsion de Scott. — D'après une analyse récente. cette émulsion renfermerait pour 60<sup>gr</sup>: huile de foie de morue 35,5, glycérine 18,5, hyposulfite de chaux 3,1, eau 2,9 et essence de cannelle q. s. pour aromatiser. Une autre analyse indique pour 100<sup>gr</sup>: huile de foie de morue 42, glycérine 16, hypophosphite de calcium 1,2 et hypophosphite de sodium 0,6. La gomme arabique serait la substance émulsive (2).

III. Tritol. — E. Dieterich préconise, pour émulsionner les huiles, l'extrait de malt diastasique; 25 parties d'extrait suffiraient pour 75 parties d'huile. Il donne à ces préparations le noms tritols. C'est ainsi qu'il prépare un tritol à l'huile de foie de morue, un tritol à l'huile de ricin, etc. (3).

Enfin, le suc pancréatique et, par conséquent, le produit commercial appelé pancréatine pourraient être employés pour émulsionner l'huile de foie de morue et donneraient des émulsions parfaites. Em. B.

<sup>(1)</sup> Ap. Zeitung, 1897, 840.

<sup>(2)</sup> Pharm. Ztg., 1897, 608, et Ap. Zeitung, 1897, 812.

<sup>(3)</sup> Pharm. centralhalle, 1897, 217.

Huile de foie de morue iodo-ferrée; par M. H. von Renesse (1). — Pour préparer une huile de foie de morue renfermant 2<sup>gr</sup> d'iodure de fer par litre, on peut opérer comme il suit. Dans une capsule de porcelaine, on met 0<sup>gr</sup>,6 de limaille de fer, 2<sup>gr</sup> d'eau, puis, par petites portions, en agitant, 1<sup>gr</sup>,64 d'iode. Quant la réaction est terminée, on évapore à sec, on triture l'iodure avec le fer en excès et on ajoute, en triturant. 98<sup>gr</sup> d'huile. L'iodure se dissout et l'on obtient un produit renfermant 2 p. 100 d'iodure. Le liquide est brun noir foncé; en l'étendant avec de nouvelle huile jusqu'à 1.000<sup>gr</sup> on a une huile à 2 p. 1.000.

Si on triture l'iode avec le fer et 20 d'huile, en ajoutant un peu d'éther, on obtient également un liquide brun noir foncé. Mais on remarque que le mélange ne s'échauffe pas pendant la trituration. Aussi peut-on se demander si la réaction chimique qui donne naissance au protoiodure de fer s'est accomplie. L'auteur n'est pas fixé sur ce point.

Em. B.

Sur la composition de l'huile de ricin; par M. H. MEYER (2. — Les produits de saponification de l'huile de ricin par la soude caustique étaient considérés jusque dans ces derniers temps comme ne renfermant que les savons des acides suivants : stéarique, palmitique et surtout ricinolique (ricinique). M. P. Juillard a réussi, il y a déjà près de trois ans (3), à en retirer un quatrième acide : l'acide dioxystéarique qui a pour formule C<sup>17</sup>H<sup>33</sup>(OH)<sup>2</sup>.COOH ou C<sup>18</sup>H<sup>34</sup>O<sup>4</sup>. Pour cela, il a abandonné, à la température de 12°, l'acide ricinolique brut. L'acide dioxystéarique s'est séparé peu à peu sous forme de précipité blanc que ce chimiste a purifié par

<sup>(1)</sup> Ap. Zeilung., 1897, 831.

<sup>(2)</sup> Chemische Nolizen über Ricinusöl; Archiv der Pharmacie [3], XXXV, p. 184, 1897.

<sup>(3)</sup> Sur l'acide dioxystéarique naturel et sur la triricinoléine; Bull. Soc. chim. [3], XIII, pp. 238 et 240, 1895.

cristallisation dans l'alcool chaud et lavage au toluène chaud.

L'acide dioxystéarique fond de 141 à 143°. Il est insoluble dans l'éther, la ligroîne, la benzine, peu soluble dans le toluène froid, davantage à chaud, soluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillants. C'est un acide saturé; il n'absorbe point d'iode. Par réduction, il donne de l'acide stéarique. L'huile de ricin n'en renferme pas plus de 1 p. 100.

M. H. Meyer a obtenu l'acide dioxystéarique en traitant par le double de son volume d'éther l'acide ricinolique brut provenant de la décomposition de son sel de chaux à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué. En laissant la solution éthérée exposée au froid pendant douze heures, l'acide dioxystéarique se sépare sous forme de lamelles cristallines soyeuses. Par ce procédé, l'auteur n'en a retiré que 15°,5 environ de 2°sr d'huile.

M. Juillard a, d'autre part, publié un procédé de synthèse de la triricinoleine. Cette synthèse s'effectuerait de la façon suivante : On introduit dans un ballon de verre 2008 d'acide ricinolique pur et 428 de glycérine desséchée, on chauffe à 120°, puis on plonge dans un bain d'huile porté préalablement à 230° On détermine uneagitation continue au sein du liquide, de manière que la glycérine reste intimement mélangée à l'acide gras. Au bout de six heures, on retire le produit de la réaction, on laisse refroidir et on lave avec de l'eau, puis avec de la ligroïne. M. Juillard conseille de ne pas s'écarter de ces limites de températures, autrement d'autres corps se forment en abondance. Il conclut d'ailleurs, de l'analyse qu'il a faite du produit et de l'examen de ses propriétés que celui-ci est un mélange de 2 molécules de triricinoléine et de 1 molécule de diricinoléine.

M. Meyer rappelle qu'il a préparé déjà synthétiquement la triricinoléine à laquelle il attribue l'action purgative de l'huile de ricin (1). — Il l'a obtenue en chauf-

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [5], XXIII, p. 160, 1891.

fant le mélange traversé par un faible courant d'acide carbonique à une température comprise entre 180° et 300°; par conséquent à une température plus élevée que celle que recommande M. Juillard. L'opération doit être continuée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus que de faibles quantités de vapeur d'eau. Le produit débarrassé de la glycérine par lavage à l'eau était neutre et presque incolore. Sa viscosité et sa saveur étaient celle de l'huile de ricin. Comme cette dernière, il était complétement soluble dans son volume d'alcool éthylique à 96° et d'alcool méthylique. Il a déterminé son indice de saponification et Fa trouvé aussi voisin que possible de celui de l'huile de ricin (177 à 181), etc.

Il a donc pensé pouvoir affirmer que la ricinoléine qu'il a préparée par synthèse était bien de la triricinoléine : (OHC<sup>17</sup>H<sup>32</sup>COO)<sup>3</sup>C<sup>3</sup>H<sup>3</sup>, et il ajoute, qu'à son avis, le produit obtenu par M. Juillard serait plutôt de la diricinolèine pure qu'un mélange de di et de triricinolèine

Em. B.

#### Chimie.

Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes; par M. Henri Moissan (1). — Carbure d'aluminium. — Si l'on chauffe au four électrique un mélange à parties égales d'alumine et de carbure de calcium, on obtient un culot fondu présentant une cassure cristalline très nette.

On peut distinguer à l'œil nu, dans cette matière fondue, de grandes lamelles jaunes du carbure d'aluminium C³ Al³, mélangées de cristaux de carbure de calcium.

L'excès de carbure de calcium est détruit rapidement par l'eau avec dégagement d'acétylène, puis la décomposition lente des paillettes jaunes, produit du gaz méthane.

Après la décomposition complète du carbure d'aluminium par l'eau, on a caractérisé l'alumine hydratée qui s'était formée.

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 839, 29 nov. 1897.

Cette expérience établit donc que le carbure de calcium en fusion décompose l'alumine avec formation de carbure d'aluminium et de chaux. Cette chaux est ensuite ramenée à l'état de carbure par le charbon du creuset. Cette réaction est générale et s'étend à un grand nombre d'oxydes.

Carbure de manganèse. — On a chauffé au four électrique différents mélanges, en proportions variables, de carbure de calcium et d'oxyde de manganèse Mn³ O⁴, en faisant prédominer l'un ou l'autre des deux composés.

Dans tous les cas, on obtient du carbure de manganèse en globules fondus disséminés dans du carbure de calcium en fusion.

Lorsque l'on traite les globules métalliques par l'eau, il se produit, tout d'abord, un faible dégagement d'acéty-lène dù à une très petite quantité de carbure de calcium qu'ils contiennent, mais, après quelques instants, ils fournissent un dégagement très lent et régulier de méthane et d'hydrogène à volumes égaux, dégagement qui est caractéristique du carbure de manganèse.

Carbure de chrome. — Ce carbure se prépare très bien cristallisé et avec facilité, de la façon suivante : on mélange parties égales (2008° environ, de sesquioxyde de chrome et de carbure de calcium. Le tout est chauffé pendant cinq minutes dans le four électrique avec un courant de 900 ampères et 45 volts. On obtient ainsi, sous une couche de carbure de calcium en fusion, un culot métallique bien rassemblé recouvert d'aiguilles cristallines du carbure de chrome, C<sup>2</sup>Cr<sup>3</sup>.

L'auteur a obtenu par le même moyen les carbures de molybdene, de tungstène et de titane.

Siliciure de carbone. — L'action réductrice du carbure de calcium fondu peut s'appliquer à la silice aussi bien qu'aux oxydes métalliques. On a chauffé au four électrique un mélange de cristal de roche en poudre et de carbure de calcium répondant à la formule Si O² + C² Ca et, après fusion de la masse et décomposition par l'eau, on a séparé une grande quantité de cristaux bien nets et

faciles à caractériser de siliciure de carbone et de carborundum. Ces cristaux transparents sont incolores et légèrement bleutés.

Le carbure de calcium étant aujourd'hui un produit industriel, cette réaction pourra peut-être s'appliquer à la préparation du carborundum.

Dans ces doubles réactions, on n'a employé que des composés oxygénés dont le corps simple, uni à l'oxygène, était capable de fournir un carbure défini et cristallisé. La réaction sera différente si l'on fait agir, sur ce carbure de calcium, un oxyde métallique dont le métal ne produit pas de carbure.

En chauffant au four Perrot 100<sup>st</sup> de litharge et 6<sup>st</sup> de carbure de calcium, on obtient un culot de plomb de 65<sup>st</sup> et une scorie qui renfermait encore du métal disséminé dans la masse.

Ce dernier corps agit donc ici encore comme réducteur, mais comme le plomb ne fournit pas de carbure, le métal seul est mis en liberté.

La réduction de l'oxyde de bismuth (315<sup>gr</sup>) par le carbure de calcium (43<sup>gr</sup>) a donné de même un culot de bismuth métallique à cassure cristalline ne renfermant pas de calcium.

45¢ de bioxyde d'étain et 12x,5 de carbure de calcium ont été chaussés pendant une demi-heure au sour Perrot. Après la réaction, il est resté un mélange de chaux et de poussière d'étain très divisée et facilement oxydable que l'on a réunie en un culot par fusion sous l'acide borique.

Recherche de petites quantités de plomb; par MM. Antony et Benelli (1). — Lorsqu'un liquide renferme seulement des traces d'un sel de plomb dissous, comme c'est par exemple le cas pour certaines eaux potables, le sulfure qui prend naissance sous l'influence de l'acide sulfhydrique est colloïdal et ne peut être rassemblé qu'avec difficulté. Les auteurs ont employé avec succès l'artifice

<sup>(1)</sup> Gaz. chim. ital., t. XXVI [1], p 218.

suivant : On ajoute à la dissolution du chlorure mercurique et l'on précipite le mélange des deux métaux sous forme de sulfure mixte. Ce mélange peut alors être recueilli sur un filtre; on le sèche; puis on le chauffe de façon à volatiliser le sulfure mercurique. Le résidu est constitué par du sulfure de plomb que l'on transforme en sulfate pour caractériser le métal qui en forme la base.

E. Leidié.

Dosage du mercure dans les dissolutions de ses sels; par M. C. Schuyten (1). — Lorsque l'on chauffe la dissolution d'un sel mercurique avec une dissolution de peroxyde de sodium, le mercure se précipite sous forme métallique. Le sens de la réaction est exprimé par la réaction :

$$H^{2}O + HgO + Na^{2}O^{2} = Hg + 2NaHO + O^{2}$$

On recueille et on pèse le mercure comme dans le cas de la réduction du chlorure mercurique par le protochlorure d'étain. Mais la réduction par le peroxyde de sodium offre sur celle effectuée par le protochlorure d'étain les avantages suivants : d'abord, on n'introduit dans la liqueur, comme métal étranger, que le sodium qui est peu gênant dans les recherches analytiques ultérieures; ensuite, il est facile de doser dans la liqueur employée l'acide qui était combiné au mercure, et qui s'y trouve à E. Leidié. l'état de sel de sodium.

Sur le carbonate de zinc; par M. Krant (2). — On a décrit un grand nombre de carbonates de zinc avec des formules très différentes. D'après les recherches récentes de M. Krant, il y a lieu de considérer deux cas, qui sont :

1º La réaction d'une solution d'un carbonate neutre ou d'un bicarbonate alcalin sur une solution de sulfate de zinc; les carbonates neutres donnent naissance au carbonate basique 5ZnO, 2CO<sup>2</sup>, 4H<sup>2</sup>O, et à un dégagement d'acide

<sup>(1)</sup> Chemic Zeitung, t. XX, p. 239.

<sup>(2)</sup> Zeit für anorg. Chemic, t. XIII, p. 1.

carbonique; les bi-carbonates donnent naissance au carbonate neutre cristallisé ZnCO<sup>3</sup>H<sup>3</sup>O. Les divers carbonates de zinc décrits par Boussingault. Wackenroder, H. Rose et A. Rose dériveraient tous de l'un ou de l'autre, et leurs formules comprises entre ZnO,CO<sup>2</sup> et 5ZnO,CO<sup>3</sup> tendent à faire croire qu'ils sont tous des mélanges des carbonates 5ZnO,2CO<sup>3</sup> et ZnOCO<sup>3</sup> ci-dessus décrits.

2º La réaction du sulfate de zinc sur un carbonate neutre ou acide. Il ne se fait alors presque que du carbonate basique et très peu de carbonate neutre avec dégagement d'acide carbonique. Par une ébullition longtemps prolongée avec un excès de carbonate alcalin neutre il se fait uniquement du carbonate basique lequel se décompose lentement jusqu'à ce que le précipité reste finalement constitué par de l'oxyde de zinc anhydre ZnO.

E. Leidié.

Les huiles essentielles au point de vue chimique et industriel; par M. Duvk (1) (Suite). — Essence de santal. — On trouve sur le marché des essences de santal de provenances les plus diverses, de prix les plus variables : l'essence dite des Indes orientales, la plus estimée; celle des Indes occidentales; l'essence de santal allemande. La première provient du santalum album (santalacées), les autres des S. freycinetianum, spicatum, etc.

L'essence de santal pure est un liquide épais, coloré en jaune plus ou moins foncé, légèrement dichroïque. Le bois en contient 2 à 4 p. 100. Sa densité = 0.970 — 0.978 à 15°. Son pouvoir rotatoire (lévogyre) égal, d'après Haensel, à (a) D = — 41.4 pour tube de 100mm; d'après Ummey (a) D = — 16 à — 20. Son indice de réfraction = 1.49 (Haensel). L'odeur de l'essence est suave sans être pénétrante; sa saveur, d'abord douce, devient bientôt légèrement piquante. Elle se dissout dans six volumes d'alcool à 70 p. 100 (20° C.)

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Ch. [6], IV, 38, 206, 303, 359, 453, 491, 499.

Les plus grandes portions de l'essence distillent entre 275 et 295° C. Ces portions sont composées presque exclusivement d'un alcool sesquiterpénique, le santalol (C<sup>15</sup>H<sup>26</sup>O), qui existe également dans d'autres essences de santal et dans l'essence de cèdre, mais en moindres proportions.

Lorsqu'on ajoute à 5 ou 6 gouttes d'essence préalablement déposées sur un verre de montre, 2 gouttes d'acide sulfurique à 1.84, le mélange se colore presqu'instantanément en brun marron très foncé, sans qu'il y ait grande augmentation de la température du mélange. En outre, le mélange s'épaissit fortement, à tel point qu'au bout de quinze minutes on le trouve complètement solidifié.

Ces caractères n'appartiennent qu'à l'essence de santal des Indes orientales.

Substitutions et falsifications. — Les essences de santal, dites des Indes occidentales, et dans lesquelles on comprend l'essence d'Australie, sont presque toujours celles que l'on délivre pour l'essence citée plus haut. Elles se distinguent de la première notamment en ce qu'elles devient la lumière polarisée à droite.

L'essence de santal, dite Allemande, paraît être un mélange en proportions variables d'essence de santal vraie et d'essence de cèdre.

L'essence de cèdre est le produit à l'aide duquel on falsifie le plus fréquemment l'essence de santal. En résumé, il est assez difficile de reconnaître des mélanges de toutes ces essences; si l'on se base, d'une part, sur la teneur en santalol du produit, on risque fort de comprendre comme purs des mélanges où entrent des essences de bois de cèdre et autres qui renferment aussi des quantités plus ou moins fortes de cet alcool. On parvient à doser le santalol en faisant bouillir l'essence pendant deux heures avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude anhydre, saponifiant le produit au moyen de potasse alcoolique et calculant la quantité de potasse absorbée au moyen de HCl<sub>1</sub>.

L'essence de santal pure renferme de 85 à 90 p. 100 de santalol.

Une bonne essence de santal doit satisfaire aux conditions suivantes:

- 1º Se dissoudre à 20° C. dans 6 volumes d'alcool à 70°;
- 2º Être fortement lévogyre;
- 3º Avoir un indice de réfraction = 1.49;
- 4° Se combiner à l'acide sulfurique en dégageant de faibles quantités de chaleur; le mélange devra se soli-difier promptement. Des mélanges d'essence pure et d'essence de cèdre, d'essence de térébenthine, d'essence de copahu et autres donnent lieu à un dégagement considérable de calorique, en donnant lieu à des vapeurs odorantes.

5° Soumise à la distillation sous 14<sup>mm</sup> de pression, elle ne peut bouillir avant 155°. Avec la véritable essence, on obtient 95.5 p. 100 de santalol bouillant de 155°—170°.

Le sulfure de carbone dissout également bien l'essence pure et ses succédanés.

Essence de Girofte. — Le giroftier (Caryophyllus aromaticus, myrtacées) est un arbre que l'on cultive en grand aux îles Moluques et à Zanzibar pour la récolte de ses fleurs non encore épanouies, qui séchées, prennent le nom de clous de girofte.

Lorsque l'on distille les clous de girofle à l'aide d'un courant de vapeur, on obtient environ 20 p. 100 d'une huile essentielle peu colorée et d'odeur désagréable, mais qui s'affine par la suite, en même temps que le liquide se fonce en couleur.

Cette huile possède une densité de 1,050 — 1,067 à 15° C., sa réfringence est très grande; elle commence à bouillir à 247° C.

L'eau avec laquelle on aura agité l'essence ne doit présenter après filtration, qu'une acidité très faible et ne donner sous l'influence d'un peu de perchlorure de fer, qu'une coloration gris verdâtre, et non bleue ou violette (phénol, acide salicylique). La recherche de l'huile de ricin est relativement difficile à effectuer par les procédés ordinaires, la densité de l'essence ne variant pas sensiblement, même après l'addition de 30 p. 100 d'huile.

Détermination du point critique de dissolution (Crismer).

— Si l'on introduit dans un petit tube de verre, fermé à un bout, une dizaine de gouttes de l'essence à examiner, puis une quantité un peu plus forte d'un dissolvant convenable (alcool à 50°), on observe qu'au lieu d'obtenir une solution de l'essence dans l'alcool, ou réciproquement, les deux liquides demeurent bien distincts.

Si, maintenant, on porte ce petit tube, préalablement scellé à la lampe, à une température suffisamment élevée, il arrive un moment où les deux liquides se mélangeront facilement en donnant un tout homogène, une solution parsaitement claire.

En ce moment, on laisse refroidir graduellement l'appareil et l'on observe attentivement le contenu de l'ampoule; celui-ci louchit bientôt: on note la température; le degré observé sera le point critique de dissolution de la substance dans l'alcool à 50°. Chaque corps à l'état pur possède ainsi sa température critique pour tel ou tel véhicule; au-dessus de cette température la solution s'est opérée parfaite; en dessous, les deux liquides en présence se séparent brusquement et c'est alors que le liquide se trouble tout à coup.

Le procédé a le grand avantage de ne pas être long et d'être fort peu dispendieux; en outre, l'opération peut être renouvelée un grand nombre de fois. Le petit tube scellé est accolé à la boule d'un thermomètre moyennant de petits liens de caoutchouc; on introduit le tout dans un long tube de verre pouvant être chauffé et rempli de glycérine. En opérant ainsi, M. Duyk a observé que le point critique de dissolution de l'essence de girofle de bonne qualité dans l'alcool à 50°, était situé vers 120°. La moindre trace d'huile de ricin ajoutée à l'essence empêche la dissolution tout au moins jusqu'à 150°. L'Eugénol, partie constituante de l'essence de girofle, a un point critique de dissolution (alcool à 50°) situé à 103°. Si donc l'essence était uniquement composée de ce

corps, il deviendrait aisé d'indiquer un point fixe toujours le même correspondant à sa température critique de dissolution; mais comme elle renferme en outre un hydrocarbure en proportions variables, ne pouvant cependant dépasser 10 p. 100, le point critique de dissolution pourra osciller de 103 à 120°. On considérera donc comme suspecte toute essence de girofle dont le point critique de dissolution dépasserait 120°; on complétera alors cet essai par un dosage de l'eugénol qui sera basé sur les considérations qui vont suivre.

Lorsque l'on traite l'essence de girose par une lessive concentrée de soude caustique, elle se prend en une masse semi-solide, blanc-jaunâtre dont il se sépare un liquide que l'on peut recueillir au moyen d'éther. Ce liquide est un hydrocarbure, le caryophyllène, sesquiterpène possédant la formule C<sup>15</sup>H<sup>16</sup>, que l'on rencontre aussi dans les essences de copahu et de cubèbe.

La combinaison sodique étant dissoute dans l'eau est traitée par un acide fort qui en sépare une huile brun foncé que l'on décante, distille dans un courant de vapeur, pour l'obtenir incolore. Cette huile est l'Eugénol, composé phénolique dont la formule :

$$C^{6}H^{3} \xrightarrow{OCH^{3}(3)} C^{6}H^{3} \xrightarrow{OCH^{3}(3)} C^{6}H^{3} \xrightarrow{OCH^{3}(3)} OH (4)$$
Eugénol.
$$C^{6}H^{3} \xrightarrow{OCH^{3}(3)} OH (4)$$
Isoeugénol.

en fait un allylgaïacol, la modification iso en étant la forme propénylique.

L'eugénol se présente sous l'aspect d'une huile dont la densité = 1,069; il bout à 247°,5; il se combine facilement avec les bases en formant des eugénates et avec les radicaux alcooliques en formant des produits de substitution. L'anhydride acétique le transforme en acétyleugénol difficilement saponifiable. Si l'on parvient à oxyder le chaînon allylique ou propénylique de l'eugénol ou de son isomère, on obtient de la vanilline.

De grandes quantités de vanilline artificielle sont fabri-

quées maintenant en partant de l'eugénol. A ce point de vue l'essence sera d'autant plus estimée qu'elle renfermera plus de ce dernier produit. Pour y arriver, le meilleur moyen consiste à le traiter par une solution aqueuse de soude. La couche huileuse qui surnage est mesurée; on évalue par différence la proportion d'eugénol.

(A suivre.)

De la nature des combinaisons de l'antipyrine avec les aldéhydes; par M. G. Patein (1). — Pour les obtenir, on chauffe en tubes scellés, pendant huit heures, à 120°, l'antipyrine, l'aldéhyde et l'eau; après refroidissement il se sépare une masse cristalline qu'on purifie par dissolution dans l'alcool méthylique absolu et chaud. Les combinaisons obtenues se comportent comme des bases donnant des sels avec les acides.

D'autre part, on a décrit, sous le nom de formopyrine, un corps obtenu par union directe à froid de l'aldéhyde formique et de l'antipyrine: sa constitution serait analogue à celle de la monochtoralantipyrine, c'est-à-dire que la formopyrine résulterait de l'union, sans élimination d'eau, d'une molècule d'antipyrine et d'une molècule de formol.

M. Patein a cherché: 1° si réellement l'antipyrine donnait, avec l'aldéhyde formique en particulier, et les aldéhydes en général, deux genres de combinaisons; 2° si le chloral était capable aussi de donner deux genres de combinaisons.

M. Patein s'est assuré que la formopyrine est le corps décrit par Knorr.

Il a cherché ensuite s'il n'existait pas un moyen plus simple et général de préparer les combinaisons de l'antipyrine avec les aldéhydes.

Il s'est arrêté au suivant, qui donne un rendement théorique : on mélange avec de l'eau une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'antipyrine, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution parfaite; au bout de quelques heures le tout se prend en masse cristalline, on alcalinise par

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 956. 6 dec. 1897.

l'ammoniaque étendue et l'on filtre à la trompe; le produit peut être purifié par cristallisation dans l'alcool à 50° C. bouillant. Il a obtenu de cette façon les combinaisons de l'antipyrine avec les aldéhydes formique, éthylique, benzylique, salicylique et paraoxybenzoique, et il a trouvé pour ces corps les mêmes points de fusion que ceux indiqués par Knorr.

Ces composés se comportent comme des bases, quelques-uns donnent des sels en se combinant à deux molécules d'acide monobasique; l'antipyrine conserve dans ces combinaisons un certain nombre de ses propriétés. entre autres celle de donner une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Quant à la fonction aldéhydique, elle a disparu; ces composés ne réduisent pas la liqueur de Fehling à l'ébullition.

On peut considérer tous ces corps comme des dérivés du méthane; c'est pourquoi M. Patein appelle le premier terme correspondant à l'aldéhyde formique: diantipyrineméthane; l'homologue supérieur sera le méthyldiantipyrineméthane, et ainsi de suite.

Si le chloral se comportait comme l'aldéhyde éthylique, il devrait donner la combinaison

$$CCl^3$$
= $CH < \frac{C^{11}H^{11}Az^2O}{C^{11}H^{11}Az^2OH^2O}$ .

Pour s'en rendre compte M. Patein a suivi le procédé général indiqué plus haut.

Il a dissous 12° de chloral et 27° d'antipyrine dans leur poids d'eau, mélangé les solutions et ajouté 5° d'acide chlorhydrique; au bout de vingt-quatre heures il a neutralisé par l'ammoniaque; il s'est formé deux couches qui ont été séparées; la couche supérieure aqueuse contenait 13° d'antipyrine, soit la moitié, qui n'était pas entrée en combinaison; la couche inférieure s'est prise en masse cristalline de monochloralantipyrine, ainsi que le montrent le point de fusion (66°-68°) et la proportion de chlore doséc.

Il a ensuite remplacé HCl par SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> en opérant de la façon suivante :

Le mélange de chloral et d'antipyrine était placé dans un ballon avec cinq à six fois leur poids d'acide sulfurique à 66° et le tont était maintenu au bainmarie à 106° pendant deux à trois heures. Après refroidissement, le liquide était versé dans environ 1<sup>11</sup>,50 d'eau froide, puis on neutralisait par l'ammoniaque; il se sépare des cristaux qui sont purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95° C. bouillant. Le point de fusion de ces cristaux est 186°-188°; ils
possèdent les propriétés et la composition de la dihydrochloralantipyrine.
Il s'ensuit que l'acide sulfurique n'agit que comme déshydratant et qu'on
obtient une combinaison, molécule à molécule, d'antipyrine et de chloral
anhydre.

Il a enfin étudié l'action du chloral et des phénols sur le diantipyrineméthane et le méthyldiantipyrineméthane, il a constaté ainsi que, dans ces combinaisons, l'antipyrine avait perdu la faculté de s'unir à froid aux phénols et au chloral. En opérant dans l'acide sulfurique il en est autrement, et il a obtenu ainsi des corps dont il compte faire l'objet d'une nouvelle Note.

Conclusions. — 1º L'antipyrine se combine aux aldéhydes, l'union se fait par le carbone; c'est le seul mode de combinaison; jamais elle ne se fait par l'azote.

- 2º Dans ces combinaisons, qui sont de veritables dérivés du méthane, l'atome d'azote uni au méthyle a perdu la faculté de s'unir au chloral et aux phénols.
- 3° Le chloral, ou aldéhyde trichlorée, ne peut s'unir à l'antipyrine que par l'azote et jamais par le carbone comme les aldéhydes non substituées.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; par M. Büchner (1). (2º note. Voir aussi Journ. de Pharm. et de Chim., t. VII, p. 26.)

Par broyage de la levure de bière et expression des cellules déchirées, on a obtenu un suc de levure qui, sans le secours d'organismes, fait subir au sucre la fermentation alcoolique. On était dès lors arrivé à séparer de la cellule vivante de levure, l'agent de la fermentation alcoolique. On a admis que le substratum de cette puissance fermentative était une matière albuminoïde, semblable aux enzymes, la zymase. Quoique le suc de levure ait pu être filtré sur du kieselgühr et additionné de chloroforme sans que la puissance fermentative fut

<sup>(1)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXX, p. 1110.

Journ. de Pharm. et de Chim., 6° skrie, t. VII. (15 janvier 1898.)

détruite, quelques savants autorisés avaient avancé que, peut-être, la décomposition du sucre était due à de petits fragments de protoplasma vivant, pouvant subsister dans le suc exprimé (1). Les nouvelles recherches qui vont être décrites ne sont pas en faveur de cette hypothèse.

La préparation du suc a été faite par l'ancienne méthode. Seulement, l'addition d'eau pour le pressage de 1 de levure peut être réduite à 50 c, sans pour cela abaisser le rendement total de 500 de suc pressé (2). Comme levure, on a employé de nouveau la levure de bière basse de Munich, produit accessoire des brasseries, telle qu'elle se présente pour la fabrication de la levure pressée. Nous avons constaté ce fait remaquable, qu'une levure pressée de céréales (tirée d'une fabrique badoise et employée en grand pour la fabrication de la levure pressée, levure qui est préférée par les boulangers qui la payent plus cher que la levure de bière ordinaire), fournit un suc qui n'a aucune action fermentative visible sur le sucre de canne.

Stabilité du suc exprimé de levure. — Ce résultat est rendu compréhensible par cette observation, que le suc actif conservé dans la glace devient inactif au bout de

Lisez:

Au lieu de :

| Numéros. | Centim. cubes<br>de suc. | Centim. cubes  de solution sucrée. | Numéros | Numéros. | Centim. cubes<br>DR SUC. | Centim. cubes  de  solution sucrés. |  |  |
|----------|--------------------------|------------------------------------|---------|----------|--------------------------|-------------------------------------|--|--|
| 12       | 10                       | Glucose, 5                         |         | 12       | 10                       | Glucose. 10                         |  |  |
| 14       | 10                       | Fructose, 5                        |         | 14       | 10                       | Fructose, 10                        |  |  |
| 16       | 10                       | Mannite, 10                        |         | 16       | 10                       | Mannite, 10                         |  |  |

<sup>(1)</sup> Par exemple, Voit, Kuppfer, München. med. Wochenschr, 1897, nº 12.

<sup>(2)</sup> Errata de la note précédente (Rectifications de l'auteur).

Journ. de Ch. et de Pharm., t. VII, p. 27, ligne 6 à partir du haut, lisez : 350<sup>cc</sup> de jus, à la place de : 300<sup>cc</sup> de jus.

Id., p. 32, tableau des expériences de fermentation :

2 jours, à la température ordinaire au bout de 1 jour seulement. L'absence ou la présence d'air est sans influence. La cause de l'altération doit vraisemblablement être cherchée dans la présence dans le jus d'enzymes peptiques. M. Hahn a pu constater la présence de ceuxci en versant le suc sur de la gélatine solidifiée (1). Les enzymes peptiques ont déjà été plusieurs fois observés chez les saccharomycètes (2). En fait, par repos dans la glace du suc devenu inactif et chauffé à 40°-45°, il ne se sépare que quelques flocons d'albumine qui flottent dans le liquide. Au contraire, le jus actif laisse déposer, dans les mêmes conditions, de grandes quantités de coagulum.

La disparition de l'activité coïncide ainsi avec la disparition de l'albumine coagulable.

Cette hypothèse explique aussi pourquoi le sucre de canne concentré conserve en quelque sorte la zymase. Du suc frais, mélangé de son volume de solution de saccharose à 75 p. 100, présente encore visiblement une action fermentatrice après avoir été gardé pendant une semaine dans une chambre, ou pendant 15 jours dans la glace; des recherches ont montré que l'action digestive de la pepsine sur la carmin-fibrine à 37° et en présence de 0,3 p. 100 HCl, est prolongée par l'addition de 40 p. 100 de sucre de canne. Il est probable que l'altération occasionnée par les enzymes peptiques du suc de levure est empêchée par l'addition de sucre.

Étant donné cette variabilité du suc exprimé et de la quantité de zymase dans les cellules de levure, zymase qui peut même parfois manquer complètement comme le montre l'expérience faite avec la levure de céréales de provenance badoise, il faut s'attendre à des valeurs actives du suc très différentes suivant les provenances.

Jusqu'ici, on n'a fait que deux essais de ce genre. Dans le premier 1<sup>cc</sup> de suc mélangé à 1<sup>cc</sup> d'une solution à 75 p.

<sup>(1)</sup> Communication privée.

<sup>(2)</sup> Comparez le travail de H. Will., Centralbl. für Bacteriologie, 1896. II Abth., p. 92.

100 de sucre de canne à la température de la chambre, fournit en 20 heures,  $3^{\infty}$  d'acide carbonique recueilli sur le mercure. Le second essai, dans les mêmes conditions, fournit  $4^{\infty}$ .

Les parties actives du suc de levure sont-elles des débris vivants de protoplasma? — L'addition des antiseptiques, de chloroforme, de benzène et, comme mon frère Hans Büchner (1) l'a fait, de 1 p. 100 d'arsénite de soude, n'empêchent pas l'action fermentatrice du suc de levure. Tous ces antiseptiques entravent la croissance des cellules vivantes de levure. Ils doivent être encore beaucoup plus nuisibles à des débris de plasma en suspension, non défendus par une membrane.

On a reconnu que le suc pouvait être amené à sec sans perdre son action. Étendu en couche mince, il fut évaporé complètement en l'espace de 6 heures dans une cloche sèche à vide, à 30°-35° et sous une pression de quelques millimètres de mercure. On obtint une masse cassante, jaunâtre, ressemblant au blanc d'œuf sec et représentant 9 à 10 p. 100 du poids du suc de levure. Il se redissout à 30° dans 5 fois son poids d'eau, à l'exception d'un léger résidu. Repassé plusieurs fois sur un même filtre en papier ordinaire, il donne un liquide clair, qui, mélangé à son propre volume d'une solution de saccharose à 75 p. 100, montre au bout de 6 à 10 heures, un dégagement gazeux, régulier, très visible, qui dure une journée et conduit à la formation d'une mousse abondante. Le suc ainsi desséché conserve son activité, comme on l'a reconnu, pendant 20 jours; il est vraisemblable qu'il la conserve encore plus longtemps.

Après plusieurs essais infructueux, on est arrivé une fois à isoler la substance active par une précipitation au moyen d'alcool. Pour cela, le suc exprimé fut versé goutte à goutte dans 12 fois son volume d'alcool absolu, le précipité fut recueilli à la trompe et rapidement séché. La poudre blanche ainsi obtenue (3<sup>st</sup>,2 pour 50<sup>cc</sup> de suc)

<sup>(1)</sup> München. medic. Wochenschr., 1897, nº 12.

fut mise à digérer avec 20° d'eau à 30°; le liquide fut séparé du résidu insoluble très abondant, par des filtrations réitérées sur le même filtre. La solution claire fut enfin mélangée à son propre volume d'une solution à 75 p. 100 de sucre de canne. Au bout de 5 heures, commença un faible dégagement gazeux qui était dans toute son activité au bout de 20 heures. Des essais de précipitation par le sulfate d'ammoniaque n'ont donné encore aucun résultat positif.

Ces recherches ne laissent presque plus de doute sur ce fait que l'action fermentatrice du suc de levure est due à une substance chimique, semblable aux enzymes et non à de petits fragments de protoplasma. Cependant, nous apporterons dans la suite de nouveaux arguments en faveur de cette hypothèse.

Nouvelle preuve de l'existence de la zymase. — La levure de bière plusieurs fois lavée, débarrassée, autant qu'il est possible, de l'eau adhérente par la presse hydraulique, étendue en couche très mince pendant 1 ou 2 jours à l'air, peut être séchée ainsi à 37° sans altération. On obtient une poudre jaunâtre à odeur agréable de levure.

L'une des moitiés (A, 18gr) fut chauffée à 100° pendant 6 heures dans un ballon bouché avec de la ouate. Dans ces conditions, la levure est détruite, comme le montrent des cultures sur plaques et l'ensemencement de fortes quantités sur du moût de brasserie stérile. La seconde moitié (B) fut chauffée 1 heure à 140°-145°, ce qui tua tous les microorganismes. Si maintenant on mélange, suivant toutes les règles de l'asepsie, avec un poids double d'une solution stérile de sucre de canne à 37 p. 100, puis si on place les ballons dans l'eau à 37°, on remarque dans A, au bout de 3 heures, une mousse abondante due au dégagement d'acide carbonique; même, au bout de 5 heures, la mousse déhorde du ballon; cela cesse au bout de 10 heures environ, bien que le contenu du ballon soit encore sucré; B, au contraire, ne subit aucune transformation; aucun dégagement gazeux ne se montre.

La levure morte dans A possède encore une puissance

fermentative, évidemment par suite de la présence de la zymase 'qu'elle contient (1). Par chauffage pendant une heure à 140°-145°, la zymase est détruite (essai B). La zymase, en ce qui concerne son altération par la chaleur sèche, se place donc entre le plasma vivant de la cellule et l'invertine, qui, comme l'a montré l'expérience, peut encore l'être extraite, à l'état actif, d'une levure chauffée pendant 1 heure à 145°.

(Traduction Marcel Delage.)

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; par MM. ÉDOUARD BÜCHNER et RUDOLF RAPP (2). (3° note. Voir aussi Journal de Pharmacie et de Chimie, t. VII. p. 26 et ci-dessus).

Dans deux communications (3), l'un de nous a décrit une méthode qui permet d'obtenir, au moyen de la levure, un suc exprimé faisant fermenter le sucre. La méthode appliquée à la levure basse de Munich, levure pressée employée fraîche, ne s'est jamais trouvée en défaut dans trente expériences effectuées pendant une année entière. Il a été publié quelques notes exprimant des doutes au sujet de ces résultats. Mais ces objections, quand elles ne se réduisent pas à des mots (4), reposent essentiellement sur des résultats expérimentaux inexacts (5).

Cela doit être mis sur le compte d'un emploi défec-

<sup>(1)</sup> H. Will a fait des expériences très analogues sur la levure séchée à très basse température et tuée par une conservation de neuf années. Il a cherché s'il n'était pas possible d'opérer la fermentation avec cette levure morte et si l'on ne devait pas considérer comme l'agent de la fermentation, seulement un enzyme fabriqué par la levure. Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen, 1896, XIX, p. 20, ff.

<sup>(2)</sup> Berichte der deuschen chemischen Gesellschaft, t. XXX, p. 2668.

<sup>(3)</sup> Berichte, XXX, 117, 1110. Ces recherches ont été, comme les précédentes, effectuées à l'Institut hygiénique de l'Université de Munich.

<sup>(4)</sup> Alfred Fischer: Leçons sur les bactéries; Iéna, 1897, p. 172. Il est, au contraire, surprenant que le contraire se soit produit de divers côtés chez des Français. (M -E. Duclaux, Ann. Pasteur, XI, 1897, p. 287.)

<sup>(5)</sup> H. Will. Zeitschr. ges. Brauwesen, 1897, n° 28, 363; Max Delbrück, Wochenschr. f. Brauerei, 1897, n° 29, 36 i.

tueux de la méthode d'obtention du suc pressé, ou bien de la nature de la levure employée.

L'opinion que le pouvoir fermentateur du suc serait dù à des microorganismes restant dans le liquide, peut être considérée maintenant comme réfutée. Tout d'abord, un essai de  $20^{\rm cmc}$  filtré plusieurs fois à travers une bougie Chamberland, opération qui dura une demi-heure à 4 ou 5 atmosphères de pression, fournit un suc de levure possédant une bonne activité. Pour essayer la bougie, on filtra au travers une décoction de Bacterium Coli: un centimètre cube du liquide servit à ensemencer un bouillon gélatinisé; les plaques, maintenues à  $22^{\circ}$ , étaient stériles au bout de quarante-huit heures; ainsi, la bougie ne permettait pas le passage des bactéries.

Les expériences comparatives entre la puissance fermentatrice du suc frais et celle du suc devenu inactif par une longue conservation, et auquel on ajoute 1gr de levure pressée vivante, sont tout à fait convainquantes; la levure et les hactéries présentes dans l'ancien suc n'agissent que très lentement dans les mêmes circonstances; elles n'agissent pas du tout quand on ajoute de l'arsénite de soude. Le suc frais, au contraire, est très actif.

Une autre preuve est fournie par la comparaison du pouvoir fermentateur du suc frais et du suc conservé un ou deux jours. Si les organismes étaient la cause de la fermentation, l'activité devait être plus grande dans le second et dans le troisième essai, car les microorganismes auraient eu le temps de se multiplier. Au contraire, on constate une rapide rétrogradation du pouvoir fermentateur, quand on conserve le suc de levure.

La première hypothèse, que la diminution de l'activité est en rapport avec la présence d'un enzyme peptique dans le suc pressé, peut être appuyée sur une nouvelle expérience. Trois tubes contenant 5<sup>cc</sup> de suc pressé, furent entourés de glace. Dans le premier, on ajouta préalablement 0<sup>cc</sup>, 1 de trypsine, dans le second, 0<sup>cc</sup>, 1 de papayotine; le troisième fut conservé comme témoin. Au bout de douze heures, on mit en dissolution, dans chaque tube,

2<sup>gr</sup> de sucre de canne pulvérisé. Le tube témoin entra fortement en fermentation; les deux tubes auxquels on avait ajouté des enzymes digestifs, ne présentèrent aucun changement.

Pour mesurer le pouvoir fermentateur du suc pressé de levure, on s'est servi du procédé employé par Meissl (1), pour déterminer la valeur active de la levure. On a utilisé la perte de poids due au dégagement de l'acide carbonique. Les nombres ainsi obtenus sont très comparables, mais ne présentent pas une exactitude absolue, car l'acide carbonique, qui reste dissous à la fin dans le suc, ne peut être chassé immédiatement, à cause de la tendance incroyable du liquide à mousser. En fait, les résultats obtenus ainsi sont un peu trop faibles, ce qui est dù en partie à l'acide carbonique qui reste dans le liquide. Dans une expérience, outre la détermination de la quantité d'acide carbonique dégage (65°,67 par 450cc de suc en quarante heures, à 12° et avec addition d'arsenic), on dosa en même temps l'alcool formé. La différence entre la quantité totale d'alcool et la quantité qui se trouvait absorbée au préalable dans la levure employée (résidu déterminé expérimentalement), trouvée égale à 7gr.72.

Dans la fermentation alcoolique de 100 parties de sucre de canne par la levure, il se forme, comme on sait, environ 51 p. 100 d'alcool et 49 p. 100 d'acide carbonique, c'est-à-dire approximativement des quantités égales. L'erreur en moins, portant sur l'acide carbonique trouvé, doit être attribué vraisemblablement à la méthode défectueuse de détermination.

Les expériences de mesure du pouvoir fermentateur ont permis de déterminer l'influence de la température, l'influence de l'addition d'arsenic et celle des diverses concentrations du sucre, sur l'activité du suc de levure. Les comparaisons entre les puissances fermentatives des

<sup>(1)</sup> Comparez H. Will., Ber. über 8 Versamml. bayr. Chemiker, 1889, 72.

sucs exprimés de diverses provenances, présentent encore plus d'intérêt. Tandis que la levure pressée d'une fabrique de Munich fournissait dans 5 essais du suc exprimé à peu près de même puissance fermentative, la levure pressée d'une autre maison de Munich moins importante, bien que provenant également d'une levure de bière basse, fournit un suc exprimé beaucoup moins actif. Le produit retiré d'une levure pressée de céréales, provenant d'une fabrique de Basse-Bavière, ne présenta presque aucune activité, résultat déjà remarqué avec un suc de levure de céréales badoise.

Une expérience ultérieure effectuée sur une levure pressée de Munich donna l'explication de ces faits.

Une certaine quantité de levure fraîche fut divisée en deux moitiés. La première fut aussitôt convertie en suc exprimé. La seconde ne fut pressée qu'au bout de trois jours, la température étant maintenue à 7° ou 8°. Le suc provenant de la première moitié était normalement actif; celui qui provenait de la seconde ne l'était presque plus. On peut en tirer cette conclusion que la levure conservée ne fabrique plus la substance qui provoque la fermentation; au contraire, celle qui s'y trouve présente au commencement, se détruit très rapidement, probablement sous l'influence d'enzymes peptiques. D'après cela, il est vraisemblable d'admettre que l'inactivité des levures pressées de céréales tient à ces causes. La méthode de détermination du pouvoir fermentateur du suc permettra peut-être de savoir à quelle époque de la vie de la levure, la zymase se trouve en plus grande abondance et s'il y a un certain enrichissement de la levure en zymase.

Méthode de préparation du suc de levure. — Pour les essais comparatifs du pouvoir fermentateur de sucs de levure de diverses provenances, il était indiqué d'employer une même méthode de préparation. Cette méthode différant un peu de celle primitivement employée, doit être décrite. La levure pressée (1<sup>kllog</sup>.), débarrassée d'eau par une compression à 50 atmosphères, est mélangée

avec du sable quartzeux (1<sup>kilog</sup>) et du kieselgühr (200<sup>gr</sup>), puis passée à travers un tamis pour que le mélange soit exact.

La masse, qui se présente sous la forme d'une poussière sèche, est mise, par portions de 100 grammes, dans la machine à broyer, actionnée par un moteur à gaz de 1 cheval. La poudre prend peu à peu un aspect humide, puis une consistance pâteuse et enfin se réunit en boule. L'opération dure ainsi deux heures environ, pour 1<sup>kgr</sup> de levure. La pâte est ensuite enfermée dans un double linge et portée à la presse hydraulique. On augmente graduellement la pression jusqu'à 500 atmosphères, et on obtient au bout de deux heures environ, 320cc de suc exprimé. Le tourteau est émietté, remis dans la capsule du broyeur avec 140c d'eau et soumis de nouveau pendant deux heures à une pression de 500 atmosphères, ce qui fournit encore 180cc de suc. Le rendement total est de 500 de suc exprimé par kilogramme de levure. Un nouveau broyage et une plus longue pression avec addition d'eau augmenteraient encore un peu le rendement. On s'est toujours arrêté jusqu'ici au rendement de 500∞ pour avoir des résultats comparables. Le suc qui coule de la presse est filtré directement à travers un filtre à plis ordinaire. On peut le repasser encore une fois sur le filtre. Il est réuni dans un récipient refroidi par de la glace et, finalement, complètement mélangé.

Le D' Will, présent à un des essais les plus récents, a eu l'obligeance d'examiner au microscope la nature du contenu des cellules de levure.

Il signale ce qui suit:

- a) Après le broyage. Dans deux essais, qui ont porté sur 229 cellules de levure, il y en avait 31 p. 100 d'intactes, 31 p. 100 d'altérées, 38 p. 100 de cuticules vides.
- b) Après le premier pressage du suc. On a compté 111 cellules, dont 21 p. 100 de cellules intactes, 40 p. 100 de cellules à des états intermédiaires (cellules qui par suite d'une compression latérale avaient perdu leurs vacuoles) et de cellules franchement altérées, 39 p. 100 de cuticules vides.

c) État du tourteau après le second pressage, c'est-àdire à la fin de l'opération toute entière. Sur 437 cellules comptées dans deux essais différents, on en a trouvé 4 p. 100 d'intactes, 13 p. 100 à des états intermédiaires, 26 p. 100 d'altérées, et 57 p. 100 de cuticules vides. Le nombre des cuticules vides ne peut pas toujours être déterminé avec certitude, car celles-ci sont réunies en petites boules denses qui se laissent difficilement diviser. Il est à remarquer que la levure primitive contient déjà un certain nombre de ces cuticules vides.

La fin au prochain numéro.

(Traduction Marcel Delage.)

### BIBLIOGRAPHIE

Comptes rendus de l'Académie des sciences, 20 décembre 1897. — R. Lespieau : Ébullioscopie de quelques sels en solution éthérée. — Boudouard : Sur le cérium. — J. Rodriguez Mourelo : Durée du pouvoir phosphorescent du sulfure de strontium. — C. Matignon et Deligny : Différence entre les substitutions nitrosées liées au carbone et à l'azote. — Action de la pipéridine sur les éthers carboniques des phénols, formation d'uréthancs aromatiques.

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Séance extraordinaire du 22 décembre 1897.

#### Présidence de M. Sonnerat.

M. F. Vigier donne lecture du rapport de la commission chargée d'examiner les thèses présentées pour le prix des thèses dans la section des sciences naturelles.

Une seule thèse a été présentée par M. G. Dethan, pharmacien de première classe; elle est intitulée : Étude des Acanthacées médicinales.

La commission propose à la Société de décerner à M. Dethan la médaille d'or des sciences naturelles.

Les conclusions de la commission sont adoptées à l'unanimité.

### Séance annuelle du 5 janvier 1898.

La séance est ouverte à deux heures sous la présidence de M. Sonnerat qui, après quelques mots de remerciements à la Société, cède le fauteuil de la présidence à M. Bourquelot et invite à prendre place au bureau M. Leidié en qualité de vice-président, et M. Bocquillon, comme secrétaire annuel.

Le nouveau bureau ainsi constitué, M. Bourquelot, après un discours très applaudi, cède la parole à M. Guinochet pour la lecture du compte rendu annuel des travaux présentés à la Société. Ce compte rendu, plein de verve et d'esprit, est souligné par les nombreux applaudissements de l'assemblée.

M. Moureu lit le rapport sur le prix des thèses dans la section des sciences chimiques.

M. F. Vigier donne connaissance de son rapport sur le prix des thèses dans la section des sciences naturelles.

M. Bourquelot remet aux deux lauréats, M. Dufau (sciences chimiques) et M. G. Dethan (sciences naturelles) les médailles d'or qui leur ont été décernées par la Société.

M. Bourquelot fait ensuite la lecture du travail de M. Planchon, empêché d'assister à la séance, sur l'enseignement de la pharmacie au Jardin des Apothicaires. Cette très intéressante lecture est saluée par les applaudissements de l'assemblée.

M. Marty demande que la Société adopte, dans le Journal de Pharmacie et de Chimie, l'insertion de l'éloge de Caventou que vient de lire, à l'Académie de Médecine, le secrétaire perpétuel, M. Bergeron. M. Marty pense qu'il serait utile que la Société de pharmacie fasse cette manifestation en l'honneur de Caventou et Pelletier au moment où le corps pharmaceutique tout entier organise une souscription pour élever un monument à la mémoire de ces deux illustres pharmaciens. Cette proposition est adoptée par acclamation.

M. Bourquelot donne lecture d'une lettre de M. Burcker, ancien président de la Société, demandant à échanger le titre de membre titulaire contre celui de membre correspondant, à cause de son prochain départ à Marseille.

La Société, regrettant le départ d'un de ses plus savants membres, vote à l'unanimité la proposition d'échanger pour M. Burcker son titre de membre titulaire contre celui de correspondant.

La séance est levée à quatre heures.

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 22 décembre 1897. — M. Smester préconise, dans le traitement des affections de la bouche et du pharynx, l'emploi de siphons rappelant le siphon d'eau de Seltz, dans lesquels on peut mettre sous pression des solutions antiseptiques au titre voulu. Les effets obtenus sont à la fois mécaniques et anesthésiques, car le jet projeté dans l'arrière-gorge nettoie parfaitement les muqueuses et l'acide carbonique provoque à l'anesthésie locale.

- M. Smester lit une seconde note sur le traitement abortif du coryza aigu par de grands lavages des fosses nasales. On fait passer 1 ou 2 litres de solutions médicamenteuses faibles, telles que du sublimé à 1/5000, de l'acide phénique à 1/2000, du perchlorure de fer à 1/1000. Ces lavages, faits des les premiers symptomes, ont réussi dans les trente cas où M. Smester les a essayés.
- M. Bardet propose à la Société de nommer une commission pour établir définitivement si la digitaline française et la digitoxine allemande sont un même produit, comme tend à le démontrer la récente communication de M. Petit sur l'identité du pouvoir rotatoire de ces deux corps. Il y aurait intérêt à être fixé une fois pour toutes sur l'égalité de toxicité de ces agents thérapeutiques.

Les membres de cette commission sont : MM. Adrian, Petit, Pouchet, Portes et Bardet.

M. Camescasse communique l'observation d'un malade

qui présenta, à la suite de l'ingestion de 0s,60 de calomel, un érythème des plus intenses généralisé, qui fut suivi de desquamation pendant quinze jours. Six mois plus tard, l'administration d'une nouvelle dose de calomel provoqua les mêmes accidents, un peu moins accentués.

M. Le Gendre rappelle que ces faits d'intolérance pour les sels de mercure ne sont pas rares. Il a vu un érythème généralisé se déclarer chez un malade qui avait pris une seule pilule de 0<sup>gr</sup>,01 de bichlorure de mercure.

M. Pouchet constate que ces symptômes sont en général provoqués par l'ingestion de sels solubles. Il est donc possible que le calomel qui produit ces accidents

ne soit pas pur.

M. Gréquy se demande si l'intoxication par le calomel n'est pas due à la transformation en sublimé par un suc gastrique très acide ou par l'ingestion du chlorure de sodium.

M. Patein affirme qu'il est absolument inutile de proscrire le chlorure de sodium quand on administre du calomel. Le sel de cuisine ou le suc gastrique n'ont jamais

opéré la transformation du calomel en sublimé.

M. Camescasse croit à une prédisposition individuelle. Il cite le cas d'un malade qui ne pouvait toucher à une solution de sublimé sans voir se manifester un érythème sur les mains et sur foutes les régions où il portait ses mains mouillées. Dans un autre cas, l'administration de psyllium à l'intérieur donnait lieu à des sensations de brûlure dans l'œsophage, chez une malade qui était atteinte d'érythème intense chaque fois qu'on lui appliquait un cataplasme de farine de lin.

M. Bardet a la conviction que chez les arthritiques, qui sont très souvent des dyseptiques, toute substance médicamenteuse ou alimentaire qui irrite la muqueuse gastrique, peut provoquer un réflexe cutané qui, chez chaque

malade, sera toujours le même.

M. Hallopeau pense qu'au contraire les accidents cutanés sont différents suivant les médicaments qui les cau-

sent et qu'ils sont dus à l'élimination par la peau de produits toxiques.

- M. Créquy rappelle l'influence morale. Il cite le cas d'un de ses amis qui était pris d'urticaire lorsqu'il entendait parler d'urticaire. Chez un autre, la vue seule de fraises déterminait l'apparition d'un érythème.
- M. Désesquelle présente un appareil permettant d'obtenir des ampoules exactement titrées.

Pour 1898. le Bureau est ainsi constitué:

| Président                  | MM. Pouchet. |
|----------------------------|--------------|
| Vice-président             | Portes.      |
| Trésorier                  | Duchesne.    |
| Secrétaire-général         | BARDET.      |
| Secrétaire-général adjoint | BLONDEL.     |
|                            | Vogt.        |
| Secrétaires annuels        | Courtade.    |

Ferd. VIGIER.

## VARIÉTÉS

Légion d'honneur. — M. le professeur G. Bouchardat, notre très distingué confrère, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur. Il y a bien des années que nous aurions du être à même de lui adresser nos félicitations au sujet de cette distinction.

M. Gabriel Pouchet, professeur de pharmacologie à la Faculté de médecine de Paris, a été élu membre de l'Académie de médecine en remplacement de M. Schutzenberger.

Pharmacie militaire. — A été nommé chevalier de la Légion d'honneur M. Rougnon, pharmacien-major de 2º classe à l'hôpital militaire de Toulouse.

Ont été promus :

Pharmacien principal de 2° classe. — (Choix.), M. Frizac, pharmacien-major de 1° classe au ministère de la guerre (7° direction), en remplacement de M. Raby, retraité. — Maintenu provisoirement à son poste actuel.

Pharmacien-major de 1º classe. — 2º tour (choix), M. Darricarrère, pharmacien-major de 2º classe aux hôpitaux militaires de la division d'Alger, en remplacement de M. Frizac, promu. — Maintenu à son poste actuel.

Pharmacien-major de 2º classe. — 1º tour (ancienneté), M. Boutin, pharmacien aide-major de 1º classe, à l'hôpital militaire de Maubeuge, en

remplacement de M. Darricarrère, promu. - Maintenu à son poste actuel.

- M. Bouillon, pharmacien principal de 1º classe de la réserve des médicaments de Marseille, est désigné pour l'hôpital militaire Saint-Martin, a Paris.
- M. Burcker, pharmacien princpal de 1<sup>re</sup> classe, professeur à l'École d'application du service de santé militaire à Paris, est désigné pour la réserve des médicaments de Marseille.
- M. Moissonnier, phrmacien principal de 2º classe à l'hôpital militaire de Saint-Martin, est désigné pour l'hôpital militaire d'Alger.
- M. Girard, pharmacien-major de 2º classe à l'hôpital militaire de Versailles, est désigné pour la direction de service de santé du 12 ºcorps et de la pharmacie régionale de Limoges.
- M. Evesque, pharmacien-major de 2º classe des hôpitaux militaires de la division de Constantine, est désigné pour l'hôpital militaire de Lille.

Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Toulouse. — Un concours s'ouvrira, le 23 juin 1898, devant la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de l'Université de Toulouse, pour l'emploi de suppléant de la chaire de pharmacie et de matière médicale à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Clermont.

Le registre d'inscription sera clos un mois avant l'ouverture dudit concours.

### TRAVAUX ORIGINAUX

Sur un nouveau ferment des tartrates, le Bacillus tartricus, par MM. L. Grimbert et L. Ficquet.

Les travaux (1) publiés sur la fermentation des tartrates, quoique assez nombreux, sont loin de donner des résultats concordants, ce qui est dû vraisemblablement à ce qu'aucun de leurs auteurs n'a eu entre les mains de semence pure. En effet, tantôt les ballons étaient abandonnés à eux-mêmes jusqu'à ce que le hasard se chargeat de les ensemencer, tantôt ils étaient additionnés d'un liquide organique quelconque en voie de décomposition, ou bien, suivant la méthode de Fitz, de bouse de vache. Il en résulte que divers organismes, capables d'attaquer les tartrates, ont pu vivre ensemble dans le même milieu et agir parallèlement, ou bien se prêter un mutuel concours pour réaliser de ces associations microbiennes parfois si fécondes en surprises.

Il importait donc, au début d'une nouvelle étude de la fermentation des tartrates, d'isoler un des agents de cette fermentation et de le cultiver à l'état de pureté avant de s'en servir comme de semence.

Une fermentation anaérobie de tartrate de chaux mise en train au moyen de quelques gouttes d'une macération végétale abandonnée à elle-même à l'étuve à 35°, sans précautions spéciales, fut le point de départ de nos recherches. Après une série de cultures anaérobies sur tartrate, l'emploi combiné de tubes de gélatine roulée et du vide nous permit d'isoler, au milieu d'autres espèces, une bacterie nouvelle, ferment énergique du tartrate de chaux. C'est cette bacterie que nous désignerons désormais sous le nom de bacillus tartricus.

<sup>(1)</sup> Cf.: Pasteur, Études sur la bière; Paris, 1876, p. 274. — A. Gautier, C. R., t. LXXXVI, p. 1338 (1878). — Fitz.-Bericht. d. d. chem. Gesell., XII, p. 475. — König, id., 1881, p. 211 et 1882, p. 172.

Il est fort possible que le bacillus tartricus ait déjà été décrit sous un autre nom, mais tant que les auteurs ne s'astreindront pas à suivre une marche méthodique dans l'étude des propriétés biologiques d'un microbe en spécifiant notamment les conditions dans lesquelles ils se sont placés, en notant exactement la composition de leurs milieux de culture et en multipliant surtout les expériences sur les actions chimiques de ce microbe, on continuera à vivre au milieu d'un véritable chaos, du moins en ce qui concerne les espèces saprophytes. Aussi avonsnous renoncé à poursuivre l'identification du bacillus tartricus avec les espèces décrites, tellement nous avons été frappé du désordre qui règne dans la description de ces espèces.

Caractères morphologiques et biologiques. — Le B. tartricus est un petit bacille d'environ 1 à 2 µ de long. doué de mouvements très vifs, se décolorant par la méthode de Gram. Il est anaérobie facultatif.

Sur bouillon: trouble rapide, voile grumeleux se disloquant facilement; dépôt muqueux, pas d'odeur.

Sur plaques de gélatine : colonies ressemblant un peu à celles du coli-bacille, à bords irréguliers peu découpés; liquéfaction très lente, ne commençant que du dixième au quinzième jour.

Sur gélatine en piqure : trace finement granuleuse. Au point d'inoculation à la surface, colonie irrégulière aplatie, au-dessous de laquelle sc forme une zone nébuleuse, point de départ de la liquéfaction future.

Sur gélose : trace mince, glacée, transparente. qui s'étale en quelques jours sur toute la surface de la gélose.

Sur pomme de terre : trace jaunâtre en saillie; la pomme de terre prend une coloration foncée en vieillissant.

Pas d'indol dans une solution de peptone.

Coagulation du lait vers le huitième jour, avec coagulum granuleux. L'empois d'amidon n'est pas liquéfié.

L'albumine cuite n'est pas digérée.

Les nitrates sont transformés en nitrites.

Le B. tartricus attaque un grand nombre d'hydrates de carbone, parmi lesquels nous citerons : le glucose, le lactose, le maltose, le saccharose, la dextrine et la mannite.

Il est sans action sur la dulcite et la glycérine. Une culture sur bouillon âgée de quelques jours est tuée par une température de 50° maintenue pendant une demiheure.

Le B. tartricus est un ferment actif du tartrate de chaux qu'il attaque indifféremment en cultures aérobies ou anaréobies.

Dans nos premières expériences, le tartrate était introduit dans des ballons renfermant comme milieu nutritif la solution minérale de Pasteur (1), soit telle quelle, soit additionnée de 2 millièmes de peptone. Le tout, après stérilisation, était ensemencé au moyen d'une culture pure sur bouillon, âgée de 24 heures, et maintenu à la température constante de 36°.

Les produits de la fermentation (alcools, acides volatils, acides fixes, etc.), ont été déterminés d'après les procédés de M. Duclaux (2). D'une façon générale, on ne trouve pas trace d'alcools, mais seulement deux acides : l'un volatil, l'acide acétique ; l'autre fixe, l'acide succinique. Il se dégage, en outre, de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

Une solution de tartrate d'ammoniaque à 1 p. 100 dans le liquide minéral de Pasteur, additionnée de 2 millièmes de peptone, ensemencée dans les mêmes conditions, se trouble, mais aucun dégagement gazeux ne se manifeste. Le tartrate est néanmoins consommé et donne comme produits de l'acide acétique et de l'acide succinique sans trace d'alcool. Il se conduit donc en tout point comme le tartrate de chaux.

<sup>(1)</sup> Duclaux, Microbiologie, p. 599.

<sup>(2)</sup> Duclaux, Annales de l'Institut Pasteur, 1895,

Ces résultats établissent nettement une différence entre le B. tartricus et les autres ferments tartriques déjà décrits.

Celui de Pasteur est un bacille long et flexueux, anaérobie, décomposant le tartrate de chaux en acides propionique, acétique et carbonique, sans donner l'hydrogène.

Celui de A. Gautier, non isolé à l'état d'espèce définie, donnait de l'acide tartronique avec le tartrate de potasse.

Dans ses fermentations de tartrate de chaux, Fitz obtenait surtout de l'acide acétique accompagné de petites quantités d'alcool ordinaire, d'acide butyrique et d'acide succinique.

L'organisme de König est un ferment propionique du tartrate de chaux tandis qu'il donne de l'acide acétique, de l'acide succinique et de l'acide formique avec le tartrate d'ammoniaque.

En résumé, le B. tartricus fait fermenter les tartrates de chaux et d'ammoniaque en donnant exclusivement de l'acide acétique et de l'acide succinique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène. C'est un anaèrobie facultatif, présentant une prédilection pour la vie aérobie.

Dans un prochain mémoire, nous reviendrons sur les résultats que nous donne l'étude détaillée de ses propriétés biologiques, notamment sur les variations de son activité en fonction de la nature de l'azote alimentaire, sur les modifications apportées dans ses cultures par la présence ou l'absence d'oxygène et sur son action sur les hydrates de carbone.

De l'emploi du carbure de calcium pour la préparation et le contrôle de pureté de l'alcool absolu; par M. P. Yvon.

Lorsque l'on met du carbure de calcium en poudre grossière en contact avec de l'alcool concentré (90 à 95 centièmes) ce carbure est assez vivement attaqué et il se dégage de l'acétylène aussi longtemps qu'il reste de l'eau dans l'alcool; lorsque ce dernier est devenu anhydre, le dégagement gazeux cesse.

L'emploi du carbure de calcium permet donc de constater si un alcool est anhydre; il suffit en effet de placer dans un tube à essai bien sec quelques centimètres cubes d'alcool et d'y projeter une pincée de carbure de calcium réduit en poudre grossière; si l'alcool est absolu, on ne voit aucune bulle de gaz se dégager et par agitation le liquide reste transparent. Si, au contraire, l'alcool examiné renferme des traces d'eau, on voit de petites bulles gazeuses se former et, si on agite, le mélange se trouble et devient blanchâtre par suite de la formation d'hydrate de chaux.

Pour préparer de l'alcool absolu, il suffit de placer dans. un flacon de l'alcool à 90 ou mieux à 95° avec le quart de son poids de carbure de calcium réduit en poudre grossière. Le dégagement gazeux d'abord assez vif se ralentit bientôt. On agite alors fréquemment pendant 2 à 3 heures, puis on laisse en repos pendant 12 heures. On s'assure alors que l'agitation ne donne plus lieu à aucun dégagement de gaz; dans le cas contraire, on prolonge encore l'agitation et le contact de l'alcool avec le carbure; au besoin on ajoute encore une petite quantité de ce dernier; puis on transvase le melange dans un appareil distillatoire et l'on procède à la séparation de l'alcool en mettant à part les premières portions recueillies; elles renferment en dissolution une petite quantité d'acétylène. Il est prudent de conduire loin du fover les premières vapeurs dégagées qui sont constituées par un mélange d'alcool et d'acétylène. L'alcool condensé est anhydre si l'opération a été bien faite.

Il est préférable de recueillir tout l'alcool dans le même récipient et de l'agiter ensuite avec une petite quantité de sulfate de cuivre desséché qui s'empare de tout l'acétylène tenu en dissolution. On procède alors à une seconde distillation sans séparer l'acétylure de cuivre qui s'est formé.

L'alcool absolu préparé par ce procédé ne précipite

pas par l'alcoolate de baryte. Le carbure de calcium est donc un réactif aussi sensible que ce dernier et permet d'obtenir par une seule distillation, deux au plus, de l'alcool absolu en prenant comme point de départ l'alcool à 95° et même à 90° centésimaux.

Sur quelques dérivés nouveaux de la pyrocatéchine; par M. H. Cousin (1).

## 1º DÉRIVÉS HALOGÈNES.

M. Zincke, le premier, a étudié l'action du chlore sur la pyrocatéchine et décrit la pyrocatéchine tétrachlorée C<sup>6</sup>Cl<sup>4</sup>(OH)<sup>2</sup> et la quinone correspondante C<sup>6</sup>Cl<sup>4</sup>O<sup>2</sup>. En me plaçant dans des conditions différentes, j'ai pu obtenir une pyrocatéchine trichlorée.

Pyrocatéchine trichlorée: C°II°Cl°O°+II°O — Je dissous dans l'acide acétique 1 molécule, soit 115° pyrocatéchine et ajoute peu à peu une solution récente et dosée de chlore dans l'acide acétique de façon qu'il y ait 6 atomes de chlore pour une molécule de pyrocatéchine. L'acide acétique est évaporé fortement et, après refroidissement, j'ajoute de l'eau, qui précipite des cristaux que je purifie par dissolution dans l'alcool étendu.

La pyrocatéchine trichlorée est en prismes blancs se colorants rapidement à la lumière, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther; son point de fusion est 104°-105°. Elle cristallise ave une molécule d'eau; placée dans le vide sur l'acide sulfurique, elle perd une demi-molécule d'eau et donne un nouvel hydrate C<sup>6</sup> H<sup>3</sup> Cl<sup>3</sup> O<sup>2</sup> + 1/2 H<sup>2</sup> O, qui fond à 134°-135°.

Pyrocatéchine dibromée. — J'ai obtenu deux pyrocatéchines dibromées : l'une par l'action du brome sur la pyrocatéchine, l'autre par voie indirecte.

<sup>(1)</sup> Cet article est le résumé d'une thèse soutenue à la Faculté des sciences de Paris en novembre 1897. — Beritche, t. XX, p. 1779.

1º Pyrocatéchine dibromée a: Cº II Br.º Oº. — Hlasiwetz(1), dans l'action du brome sur la pyrocatéchine, a obtenu une tétrabromopyrocatéchine. En faisant réagir sur une molécule de pyrocatéchine en solution dans l'acide acétique 4 molécules de brome, j'ai préparé une pyrocatéchine dibromée.

C'est un corps cristallisé en prismes incolores, se colorant à la lumière, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther; son point de fusion est 92°-93°.

L'action de l'iodure de méthyle m'a donné un vératrol dibromé identique à celui obtenu par Merck, par l'action du brome sur le vératrol.

L'éther diacétique est en aiguilles blanches, fusibles à à 109°-110°.

2º Pyrocatéchine dibromée β: Cº H²—Br—Br—OH—OH.

— Elle a été obtenue en partant d'un orthonitrophénol dibromé Cº H²—OH—AzO²—Br—Br, en remplaçant le groupement AzO² par un groupement phénolique OH, ce qui donne une pyrocatéchine dibromée. Pour cela, le dérivé nitré est transformé en amine par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'amine diazotée par l'azotite de soude et le dérivé diazoïque traité par l'eau bouillante en présence de poudre de cuivre.

La pyrocatéchine dibromée est en petits cristaux groupés en feuilles de fougère, blancs et s'altérant rapidement; son point de fusion est 58°-60°.

L'éther diacétique est à lamelles aplaties, fusibles de 109° à 110°.

### 2º DÉRIVÉS DES PYROCATÉCHINES MONONITRÉES

J'ai étudié d'abord l'action de l'iodure de méthyle sur les deux pyrocatéchines mononitrées, puis l'action du brome sur les pyrocatéchines mononitrées et sur les vératrols mononitrés.

Vératrol mononitré 
$$3: C^6H^8$$
— $OCH^8$ — $OCH^8$ — $AzO^9$ . — J'ai

<sup>(1)</sup> Annales de Liebig, t. CXLII, p. 149.

obtenu ce corps dans l'action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur la pyrocatéchine mononitrée volatile dans la vapeur d'eau de Weselsky et Benedikt (1).

Il est en aiguilles aplaties et allongées jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et fusible de 64° à 65°

Vératrol mononitré 4. — L'action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur la pyrocatéchine mononitrée-β (2) m'a donné un vératrol nitré identique à celui préparé par Merck (3), dans l'action directe de l'acide azotique sur le vératrol et dont la constitution a été fixée par M. Moureu (4).

L'étude de ces deux vératrols permet de fixer ces deux pyrocatéchines mononitrées :

- 1º Pyrocatéchine mononitrée a: C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>—AzO<sup>3</sup>—OH—OH;
- 2º Pyrocatéchine mononitrée  $\beta$ : C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>—AzO<sup>3</sup>—OH—OH
  (4) (1) (2)
- Pyrocatéchine mononitrée 3-monobromée-C<sup>6</sup>H<sup>2</sup>—AzO<sup>3</sup>
  (3)
- Br—OII—OII. A une solution ethérée de 1 molécule de pyrocatéchine mononitrée, j'ajoute deux atomes de brome et laisse plusieurs jours en contact. Je détruis alors l'excès de brome par l'acide sulfureux et évapore la

solution éthérée dans le vide; je purifie par cristallisation dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Le corps se présente en petits prismes allongés en forme de navettes de couleur jaune d'or; il fond à 109°-110° et est très altérable par la chaleur.

Pyrocatéchine mononitrée 4-monobromée : C<sup>6</sup>H<sup>2</sup>-OH

—OH—AzO<sup>2</sup>—Br. — La préparation se fait comme celle du corps précédent, avec cette différence qu'il suffit de faire réagir le brome pendant douze heures.

<sup>(1)</sup> Monatshelte, t. 111, p. 386.

<sup>(2)</sup> Bénédiks. Berichte, t. XI, p. 362.

<sup>(3)</sup> Annales de Liebig, t. CVIII, p. 60.

<sup>(4)</sup> Journ. de Pharm., 6º série, t. III, p. 364.

Il se présente sous forme d'aiguilles jaune d'or, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther; son point de fusion est 138°-140°.

Il donne avec les bases des sels rouge orangé.

J'ai préparé le sel de baryum en traitant à chaud une solution du dérivé bromonitré par Ba Co<sup>3</sup>.

Vératrol monobromé mononitré. — L'action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine nitrée 4-bromée m'a donné un vératrol monobromé mononitré. Aiguilles jaune pâle, fusibles à 111°-112°.

Vératrol mononitré 3-dibromé: C<sup>6</sup>H. (OCH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>— AzO<sup>3</sup>

- Br<sup>2</sup>. J'ai obtenu ce corps dans deux réactions différentes :
- 1º Action du brome au réfrigérant à reflux et à la température du bain-marie sur une solution de vératrol nitré 3- dans l'acide acétique;
- 2º Action de l'acide nitrique fumant sur le vératrol dibromé.

Le vératrol mononitré dibromé est en petits cristaux prismatiques groupés en faisceaux ou en petites masses dentelées de couleur jaune très pâle.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, plus à chaud. Son point de fusion est 149°-150°.

# 3º ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA PYROCATÉCHINE

J'ai fait réagir sur la pyrocatéchine l'acide sulfurique ordinaire, puis l'acide sulfurique à 30 p. 100 d'anhydride; dans le premier cas, j'ai obtenu un acide pyrocatéchine monosulfurique; dans le second cas, un acide pyrocatéchinedisulfonique.

Acide pyrocatéchinemonosulfonique: C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>—OH—OH
(1) (2)
—SO<sup>3</sup>—H. — J'ai obtenu ce corps en traitant une partie
de pyrocatéchine par deux parties d'acide sulfurique ordinaire, soit à la température ordinaire, soit au bain-marie.
Dans le premier cas, la réaction n'est terminée qu'au

bout de quelques jours; dans le second cas, quelques heures suffisent. Le mélange est dissous dans l'eau et traité à chaud par le carbonate de baryum qui élimine l'acide sulfurique; la liqueur, filtrée et concentrée, donne le sel de baryum disulfoné; avec ce sel, je prépare l'acide au moyen de l'acide sulfurique.

L'acide est une masse radiée, très altérable, déliquescente; le point du fusion est 52°-54°.

Le sel de potassium C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup>—SO<sup>5</sup>K est blanc, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le sel de baryum (C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>O<sup>4</sup> — SO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Ba + 4 H<sup>2</sup>O est en prismes incolores groupés en faisceaux; il est soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude.

Constitution. — Barth et Schmidt (1) ont obtenu l'acide C<sup>5</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup> — SO<sup>5</sup>H; d'autre part, comme il n'y a que deux (4) isomères possibles pour un acide pyrocatéchinemonosulfonique et que l'acide préparé par moi est différent de celui de Bacth et Schmidt, l'acide que j'ai obtenu a pour formule: C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup>—SO<sup>3</sup>II.

Acide pyrocatéchinedisulfonique: C<sup>6</sup> H<sup>4</sup> O<sup>2</sup> — SO<sup>3</sup> H — SO<sup>3</sup> H. — Je chauffe au bain-marie 5<sup>gr</sup> de pyrocatéchine et 20<sup>gr</sup> d'acide sulfurique à 30 p. 100 d'anhydride, au bout de quelque temps le mélange se prend en masse; je transforme le tout en sel de potassium par le carbonate de potassium et sépare le sulfate de potassium par cristallisation dans l'alcool étendu, puis dans l'eau.

Le sel de potassium, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide qui forme une masse cristalline radiée très soluble dans l'eau et altérable.

Le sel de potassium C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>(SO<sup>3</sup>K)<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O est en prismes allongés blancs, solubles dans l'eau.

Le sel de baryum C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> — (SO<sup>3</sup>)<sup>3</sup>Ba est en petits prismes groupés en étoiles et presque insolubles dans l'eau froide.

<sup>(1)</sup> Berichte, t. XIX, p. 1260.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

### Pharmacie.

Sur la présence de glutamine et d'un corps azoté nouveau. « la ricidine », dans les pousses étiolées du ricin; par M. E. Schulze (1). — On sait que l'asparagine C<sup>4</sup> H<sup>5</sup> Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup> se recontre dans les jeunes pousses d'un grand nombre de végétaux; il en est de même de son homologue supérieur : la glutamine C<sup>5</sup> H<sup>10</sup> Az<sup>2</sup>O<sup>5</sup> que Schulze et Bosshard ont rencontrée d'abord dans le suc de betterave, puis dans les pousses de citrouille (Cucurbita Pepo). Schulze a constaté la présence de la glutamine dans les pousses de beaucoup d'autres végétaux et en particulier du ricin.

Mais, outre la glutamine, les pousses étiolées du ricin renferment encore un composé azoté cristallisable que Schulze a désigné sous le nom de ricidine. Pour le préparer, on épuise les germes desséchés et pulvérisés par de l'alcool à 95° bouillant, on distille pour retirer l'alcool, on reprend le résidu par l'eau, on clarifie le liquide trouble par addition de tannin et de sous-acétate de plomb, on filtre et après élimination du plomb à l'aide de l'hydrogène sulfuré, on évapore à un faible volume. Par le repos, la ricidine se sépare sous forme de cristaux jaunâtres ou brunâtres. On les purifie par cristallisation dans l'eau en s'aidant du noir animal.

La ricidine cristallise en petits prismes incolores, fondant à 193°. Sa composition centésimale répond à la formule C<sup>12</sup>H<sup>13</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

La solution aqueuse de ricidine ne précipite ni par le

<sup>(1)</sup> Ueber die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen; Ber. d. d. chem. Gessilsch., XXIX, p. 1882, 1896, et Ueber einen stickstoffhaltigen Bestantheil der keimpflanzen von Ricinus communis; Ber. d. d. chem., Gescilsch., XXX, p. 2197, 1897.

nitrate mercurique, ni par le bichlorure de mercure, ni par le nitrate d'argent. Elle ne précipite par l'acide phosphotungstique qu'après addition d'acide chlorhydrique.

La ricidine est très stable en présence des acides. Si on la chauffe avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, on sent une odeur d'acide cyanhydrique. Elle se dissout seulement à chaud dans la lessive de soude étendue; on ne remarque pas alors de dégagement d'ammoniaque.

La ricidine existe en notable proportion dans les pousses du ricin. Des pousses qui avaient végété quelques semaines à l'obscurité ont donné un rendement de 3,5 p. 100 pour les cotylédons et de un peu plus de 1 p. 100 pour la partie hypocotylée et la racine.

Em. B.

Sur la présence de la bétaîne dans la racine de guimauve; par M. N. Orlof (1). — En fait de principes azotés, on n'a trouvé, jusqu'ici, dans la racine de guimauve que de l'asparagine. L'auteur vient d'en extraire de la bétaîne qui est, comme l'on sait, de la triméthylglycolamine. Il l'a obtenue de la facon suivante:

On épuise la racine avec de l'eau, on concentre, on précipite avec l'acétate basique de plomb, on enlève l'excès de plomb avec l'hydrogène sulfuré. On évapore jusqu'à un faible volume et on laisse reposer pendant quelques jours. L'asparagine cristallise. On sépare celleci et, dans le liquide, on ajoute de l'azotate mercurique qui active la précipitation de l'asparagine. On élimine le plomb en excès par l'hydrogène sulfuré et l'on additionne le liquide d'acide azotique et de phosphomolybdade de soude. Après deux jours de repos on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'acide sulfurique très étendu, on le décompose avec une solution aqueuse de baryte caustique, on filtre, on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique et on évapore

<sup>(1)</sup> Betain als Besthandtheil der Wurzel von Althæa officinalis; Pharm. Zeitschr. fr. Russland, XXXVI, p. 631, 1897.

à siccité le produit filtré. En reprenant le résidu par de l'alcool et en distillant, il reste une matière cristalline que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Cette matière est la bétaïne. Em. B.

Sur la cosine; par MM. G. Daccomo et Malaguini (1). — On a vu, dans un article précédent (2), que Leichsenring, en 1894, avait confirmé quelques-uns des faits publiés antérieurement par Flückiger et Buri sur la cosine, principe cristallin retiré par Merck des inflorescences de cousso. C'est ainsi qu'il avait établi définitivement que, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu (à 15 p. 100), la cosine donne l'acide isobutyrique. On a vu aussi que, d'après ce même chimiste, les propriétés tœnifuges du cousso devaient être rapportées non à la cosine, mais à un autre principe qu'il a désigné sous le nom de cosotoxine, principe qui, en se dédoublant sous certaines influences, donnerait précisément naissance à la susdite cosine.

MM. Daccomo et Malaguini viennent de reprendre l'étude de la cosine, et le premier résultat de cette étude a été de constater que le produit commercial désigné sous ce nom, bien que cristallisé, est cependant un mélange d'au moins deux principes immédiats. En effet, en traitant ce produit par de petites quantités d'alcool (méthode des dissolutions fractionnées), ils ont réussi à le partager en deux fractions présentant, après purification par cristallisation dans des véhicules appropriés, des différences très nettes en ce qui concerne leur point de fusion. L'une de ces fractions fondait à 105-111°, et l'autre, la principale, à 160-161°, tandis que le produit primitif fondait à 149°. Les auteurs n'ont étudié que la seconde de ces fractions qui présente assez bien les caractères d'une espèce chimique et à laquelle ils ont conservé le nom de cosine. Voici les propriétés de ce corps :

<sup>(1)</sup> Bolletino chimico farmaceutico; d'après Pharmaceutische Zeitung, XLII, p. 778, 1897.

<sup>(2)</sup> Journ. de pharm. et de chim. [6], III, p. 24, 1896.

La cosine cristallise en longues aiguilles jaune de soufre. Si cependant elle est à l'état d'extrême division comme lorsqu'on la précipite de ses solutions alcalines par un acide, elle est complètement blanche.

La cosine est inodore et sa saveur, d'abord nulle, devient amère au bout de quelques instants. Elle est insoluble dans l'eau; peu soluble dans l'alcool froid; un peu plus soluble dans l'alcool chaud; très soluble dans l'éther, le benzol, l'acide acétique, l'acétone, le sulfure de carbone, le phénol, l'éther acétique et le toluol. Elle fond à 161°. Chauffée sur une lame de platine, elle se résout en un liquide rouge sang, qui, chauffé davantage. répand des vapeurs à odeur d'acide butyrique; enfin, elle brûle sans laisser de résidu.

La cosine se dissout en très petite proportion dans une solution froide de carbonate de soude. Elle se dissout, au contraire, abondamment à chaud et se précipite par refroidissement. Elle se dissout très facilement dans la lessive de soude, même fortement diluée, qui prend, au bout de quelque temps, une teinte violette. Si l'on ajoute un acide à cette solution, la cosine se précipite inaltérée. Mais si on fait bouillir la solution alcaline et si on acidific ensuite, on sent nettement l'odeur d'acide butyrique, ce qui indique que la cosine a été décomposée.

La solution alcoolique de cosine additionnée de perchlorure de fer prend une teinte violette qui passe rapidement au rouge.

L'acétate de cuivre ne précipite pas la solution éthérée de cosine. La cosine ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais réduit immédiatement la solution d'argent ammoniacale avec formation d'argent métallique qui forme miroir sur la paroi du tube.

La cosine ne réagit pas sur l'hydroxylamine, mais, traitée à froid par la phénylhydrazine, elle donne des produits de condensation.

Les auteurs ont réussi à préparer une triacétylcosine et une tribenzoïlcosine.

En se basant sur la composition élémentaire de la

cosine et sur le poids moléculaire calculé d'après la méthode cryoscopique, ils lui attribuent la formule C<sup>22</sup>II<sup>16</sup>O<sup>7</sup>, alors que Leichsenring avait donné C<sup>28</sup>H<sup>20</sup>O<sup>7</sup>.

La cosine est facilement oxydée en solution alcaline par les agents ordinaires d'oxydation. Avec le permanganate de potasse, on obtient de l'acide oxalique, un acide volatil à odeur d'acide butyrique et une substance résineuse. Avec le brome, il se forme du bromoforme, de l'acide isobutyrique et une substance résineuse à réaction acide.

Il suit de là que la cosine se comporte comme l'acide filicique, avec cette différence que ce dernier corps fournit, outre les produits d'oxydation susnommés, de l'acide diméthylmalonique.

En résumé, la cosine se rapproche de l'acide filicique, en ce sens que ces deux principes se comportent semblablement en présence des acides, des alcalis, de la solution d'argent ammoniacal, du perchlorure de fer, de la phénylhydrazine et des agents d'oxydation.

Mais la cosine se distingue en ce qu'elle ne donne pas la réaction des β-dikétones, qu'elle ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne réagit pas sur l'hydroxylamine.

On peut enfin conclure des faits ci-dessus énoncés que, selon toute vraisemblance, la cosine renferme trois hydroxyles et que, dans sa molécule, le radical isopropyle est lié à un noyau kétonique. Em. B.

Nouvelle méthode d'essai de la pepsine; par M. A. H. Allen (1). — L'auteur fait remarquer que la seule manière valable d'essayer une pepsine est de doser la quantité de peptones, ou de peptones et d'albumoses formées dans la digestion. Le mode opératoire qu'il préconise pour arriver à ce résultat est basé sur un procédé nouveau de séparation des albuminoïdes des substances azotées non albuminoïdes, procédé analogue à celui décrit par MM. Rideal et Stewart (2). Mais tandis que ces

<sup>(1)</sup> Pharmaceutical journal, 1897, p. 561.

<sup>(2)</sup> Analyst, 1897, p. 228.

derniers précipitaient les albuminoïdes par un courant de chlore, M. Allen remplace le chlore par l'eau bromée.

Il a reconnu, en effet, que l'eau bromée, en milieu nettement acidulé par l'acide chlorhydrique, précipite tous les albuminoïdes (albumine, syntonine, peptones), tandis que les corps azotés non albuminoïdes, tels que : urée, créatine, créatinine, tyrosine, leucine, etc., etc., ne sont pas précipités.

L'essai comprend trois opérations distinctes :

- 1º Digestion de l'albumine par la pepsine en milieu acide;
  - 2º Séparation des divers produits de la digestion;
  - 3º Dosage de chacun d'eux.

1º On fait digérer à 40º, pendant trois heures, 1ª d'albumine de l'œuf avec 0ª, 10 de pepsine à essayer dissous dans 20<sup>ce</sup> d'eau et additionnés de 25<sup>ce</sup> d'acide chlorhydrique décinormal;

2º Au bout de ce temps, on ajoute une solution décinormale de carbonate de soude exactement équivalente à l'acide employé et on chauffe au bain-marie à 90° pendant dix minutes. On laisse refroidir, on dilue à 100° et on sépare le précipité par filtration. Ce précipité, retenu sur le filtre, est la syntonine.

Dans 50ce de liquide filtré, on précipite les albumoses par addition de sulfate de zinc en poudre jusqu'à saturation. On agite de temps en temps pendant une demiheure et on filtre. On a ainsi les albumoses mélangées à la pepsine.

Les peptones restent dans le liquide filtré saturé de sulfate de zinc. On les isole en acidulant le liquide avec de l'acide chlorhydrique et ajoutant un grand excès d'eau bromée. Le précipité qui se forme adhère assez rapidement aux parois du vase. On décante au bout d'une demiheure en filtrant le liquide sur un tampon de coton de verre ou d'amiante; on lave le précipité adhérent au vase avec de l'eau distillée froide et, à la fin, on joint le tam-

pon de coton au précipité resté dans le vase pour le dosage ultérieur de l'azote.

Le liquide séparé du précipité des peptones peut servir au dosage des substances azotées non albuminoïdes.

3º Le dosage de chacun des groupes de produits albuminoïdes se fait par la méthode bien connue de Kjeldahl.

On a eu soin de doser préalablement l'azote contenu dans l'échantillon de pepsine employée. On a vu plus haut que la pepsine était précipitée en même temps que les albumoses, le chiffre d'azote de la pepsine sera donc à retrancher de celui trouvé pour les mélanges albumosespepsine pour l'évaluation de la proportion d'albumoses.

В.

Sur les causes de la coaquiation du lait par la chaleur; par M. B. Bardach (1). — On sait que lorsqu'on chauffe du lait pendant un certain temps, ce lait jaunit et se coagule. A 100°, il faut de dix à quinze heures; à 130°, une heure et à 150°, trois minutes, pour que la coagulation se produise. Cazeneuve et Staddou (2) ont constaté que, sous l'influence prolongée de la chaleur, le lait devient acide. Ils ont même retiré de l'acide formique par distillation de ce lait. Comme, d'autre part, ils ont établi qu'en chauffant une solution de sucre de lait additionné de phosphate bisodique, le sucre s'oxyde en se colorant et en donnant de l'acide formique, ils en ont conclu, la caséine n'étant pas altérée dans les mêmes conditions, que le jaunissement et la coagulation du lait sous l'action de la chaleur sont dus uniquement à l'oxydation du sucre de lait en présence des sels alcalins du lait, oxydation qui donne naissance à des acides et à des produits colorés.

<sup>(1)</sup> Ucher die Gerinnungsursache ehritzter Milch. Sitz. der Wien Akad., 1897; d'après Apoth. Zeitung, XII, p. 858, 1897.

<sup>(2)</sup> Journ. de pharm. et de chim. [6], II, p. 54, 1895.

M. Bardach reconnnait qu'en effet, en chauffant pendant une heure à 130°, il se forme des acides volatils. mais il affirme que la quantité en est trop petite pour amener la coagulation du lait. Il a constaté, d'autre part, qu'en chauffant pendant une heure à 130° des solutions de sucre de lait et de phosphate disodique, et en ajoutant la solution devenue acide à du lait, on n'en détermine pas la coagulation. Il en conclut que, selon toute vraisemblance, la formation des acides fixes ne peut pas non plus expliquer la coagulation du lait à 130°. Il a observé aussi qu'en chauffant des solutions de 4gr de caseine, 0gr, 4 de phosphate disodique dans 40c d'eau à 130° pendant une heure, il se sépare une masse épaisse, très cohérente, au milieu d'un liquide très légèrement coloré, conformément à une donnée d'Hammarsten, très curieuse. mais passée inaperçue; les solutions de caséine dans de l'eau renfermant très peu de soude se comportent de même. Enfin la coagulation de la solution de caséine est encore plus complète si on la mélange avec un égal volume d'une solution de sucre de lait à 10 p. 100 et si on chauffe à 130°.

D'après cela et d'après quelques autres recherches, l'auteur estime que la coagulation du lait à 130° s'explique par l'action des acides formés par oxydation du sucre de lait sur la caséine, qui est devenue facilement coagulable à cette température. Donc il y aurait action combinée sur le sucre de lait et la caséine.

Em. B.

Sur la transformation du lait de vache en un lait semblable au lait de femme; par M. Backhaus (1). — C'est un fait bien connu que le lait de vache est moins facilement supporté par les enfants que le lait de la mère. Cela tient à sa composition, qui diffère notablement de celle de ce dernier, comme le montre le tableau suivant:

<sup>(1)</sup> Eine neue Methode, die Kuhmilch der Frauenmilch ähnlicher zu gestalten. — Allg. mrd. centr. Ztg.; d'après Apoth. Zeit., XI, p. 792.

|               | Lait de vache. | Lait de femme. |
|---------------|----------------|----------------|
| Eau           | 88 p. 100      | 88,50 p. 100   |
| Caséine       | 9              | 0,79           |
| Albumine      | 0,30           | 0,96           |
| Beurre        | 3,50 à 4       | 3,50           |
| Lactose       | 4,50           | 6,00 % 6,25    |
| Sels minéraux | 0,70           | 0,20           |

La différence porte surtout sur la caséine et sur le lactose. Ajoutons, ce qui rend encore la différence plus grande, que, d'après plusieurs observateurs, la caséine du lait de vache n'est pas la même que celle du lait de femme : la première étant plus difficile à digérer que la seconde.

L'auteur est d'avis qu'un lait préparé avec le lait de vache, si l'on veut qu'il convienne à l'enfant, ne devrait pas renfermer plus de 0,50 p. 100 de caséine de ce lait, et il pense que le reste des matières albuminoïdes, soit environ 1,25 p. 100, pourrait être constitué par des matières analogues aux peptones.

En conséquence, il propose de soumettre le lait de vache aux traitements suivants :

1º Préparation d'un lait maigre à l'aide de l'essoreuse;

2º Faire agir simultanément à 40° sur ce lait de la trypsine (ferment digestif du pancréas) et de la présure, la proportion à ajouter de chacun de ces deux ferments ayant été établie par des expériences préalables, de telle sorte que, au bout de trente minutes, il y ait peptonisation ou solubilisation de 1,25 p. 100 (de lait) de matières albuminoïdes et coagulation du reste.

Pour favoriser l'action de la trypsine, il convient d'ajouter 0,50 p. 1000 de carbonate de soude (Na<sup>2</sup>CO<sup>3</sup>), mais pas davantage; autrement la présure n'agirait pas.

On porte alors le mélange à 80°, température à laquelle les ferments sont détruits, et on sépare le coagulum. Au liquide, on ajoute une quantité de crème telle que la proportion de beurre se trouve portée à 3,5 p. 100, et celle de caséine à 0,50 p. 100. Enfin on fait dissoudre 1 p. 100 de sucre de lait et l'on a ainsi, d'après l'auteur, un lait

dont la composition se rapproche de celle du lait de la femme.

Ajoutons que la coagulation de la caséine entraîne toujours la précipitation d'une certaine proportion de sels minéraux. Em. B.

Dosage de l'acidité des urines; par M. Joulie (1). — Les derniers progrès de la médecine ayant mis en lumière l'utilité du dosage de l'acidité des urines, divers auteurs ont indiqué des manières d'opérer dont aucune n'a donné entière satisfaction.

Pour arriver à des résultats constants sur la même nrine et comparables pour des urines diverses, M. H. Joulie, pharmacien honoraire des hôpitaux et savant bien connu par ses belles recherches antérieures, a été conduit à adopter une technique nouvelle qui paraît appelée à éclairer certaines questions d'hygiène et de médecine encore fort obscures.

Au lieu de soude ou de potasse caustiques qui exigent l'emploi d'indicateurs colorés ou colorables, dont la sensibilité laisse beaucoup à désirer lorsqu'on opère sur les urines plus ou moins colorées elles-mêmes et d'une acidité généralement très faible, M. Joulie emploie, pour saturer l'urine, une dissolution de sucrate de chaux décinormale, c'est-à-dire contenant, par litre, 287.80 de chaux, soit le dixième de l'équivalent de la chaux exprimé en grammes.

Cette solution présente sur les alcalis caustiques, ordinairement employés, plusieurs avantages précieux :

1º Elle ne peut se carbonater, sous l'influence de l'air. sans se troubler. Si donc son titre vient à changer, on en est averti. Il suffit, alors, de la filtrer et retitrer, pour pouvoir s'en servir sans aucune chance d'erreur;

2º L'acidité de l'urine étant due, en grande partie au moins, à du phosphate acide de soude, le titrage à la solution de sucrate de chaux n'exige l'emploi d'aucun réactif coloré.

<sup>(1)</sup> Cotte note a été présentée par M. Prunier à l'Académie de médecine.

Lorsque les acides libres et le phosphate acide de soude sont saturés par la chaux, un excès de celle-ci, si faible qu'il soit, détermine la précipitation d'une petite quantité de phosphate insoluble qui trouble la limpidité de l'urine essayée. On est alors averti du point de saturation, avec une précision qui ne laisse rien à désirer, pourvu que l'urine essayée soit parfaitement limpide, ce qu'il est toujours facile d'obtenir en la filtrant préalablement, si cela est nécessaire.

La solution de sucrate de chaux se prépare avec :

Laisser en contact pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment et filtrer ensuite. Si la chaux employée est pure et bien caustique, cette solution doit être trop forte. On en prend le titre au moven de l'acide sulfurique déci-normal et du tournesol et on l'étend d'eau distillée bouillie en quantité suffisante pour qu'elle sature exactement son volume d'acide déci-normal. Cette liqueur correspond, par conséquent, à 4mgr,9 d'acide sulfurique monohydraté par centimètre cube. Son titre peut être facilement vérifié par précipitation de la chaux à l'état d'oxalate et pesée du précipité calciné à l'état de carbonate de chaux ou de chaux caustique. Pour faire l'essai de l'urine. on en prend 20ce que l'on met dans un verre à saturation et on titre avec la liqueur de sucrate, au moyen d'une burette de Mohr, jusqu'à ce qu'une dernière goutte détermine un trouble persistant, après agitation. Ce trouble se saisit facilement si l'on opère sur une feuille de papier noir.

La quantité de sucrate employée doit être d'au moins 5<sup>ce</sup>, afin que l'erreur, qui ne peut être que d'une goutte, ne dépasse pas le 1/100 de la quantité d'acide dosée. S'il en était autrement, on ajouterait dans le verre 20<sup>ce</sup> d'urine et on continuerait l'essai. Si nous appelons S la quantité de sucrate employée, V le volume d'urine sur lequel on

n opéré et A l'acidité du litre d'urine exprimée en acide monohydraté (SO<sup>3</sup>HO), on aura  $A = \frac{S \times 4^{gr}, 9}{V}$ .

Mais la proportion d'eau des urines est éminemment variable, tandis que la masse des déchets organiques qui s'éliminent par cette voie dans un temps donné est à peu près constante pour le même individu. Il en résulte que ce n'est pas l'acidité du litre d'urine qu'il importe de connaître, mais bien la proportion d'acide contenue dans la matière sèche de l'urine, et comme cette matière sèche est elle-même proportionnelle à l'excès de densité de l'urine sur la densité de l'eau, il suffira de multiplier l'acidité trouvée, au litre, par la fraction par dans

laquelle D est la densité de l'urine prise au moyen d'un densimètre très sensible, à la température même où se trouve l'urine au moment de la prise d'essai pour le titrage acidimétrique. On obtient ainsi l'acidité pour cent de l'excès de densité de l'urine, et ce rapport est caractéristique du tempérament de l'individu, s'il est en bonne santé, ou de son état pathologique, s'il est malade, à la condition bien entendu, que l'urine sur laquelle on a opéré ait été convenablement choisie.

#### Chimie.

Dosage de l'antimoine par voie volumétrique; par M. II. Causse (1). — La méthode proposée par l'auteur ramène le dosage de ce métalloïde à une détermination d'iode. Elle repose sur le fait suivant : Lorsque l'acide antimonieux, soit libre ou combiné, est mis en présence de l'acide iodique, ce dernier est détruit, l'acide antimonieux passe intégralement à l'état d'acide antimonique. tandis qu'une quantité d'iode proportionnelle au poids d'acide iodique décomposé est mise en liberté :

 $5Sh^{2}O^{3} = 2I^{2}O^{3} = 5Sh^{2}O^{5} + 2I^{2}$ .

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 20 déc. 1897.

D'après cette équation, 508 parties d'iode correspondent à 1.460 parties de Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, et 1 partie à 2.874 de Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, ou a 2,40 d'antimoine métalloïdique.

En désignant par P le poids d'iode trouvé, celui de l'oxyde ou de l'antimoine sera obtenu par l'une des deux relations ci-après :

$$P \times 2.874 = Sb^{2}O^{3}, \quad P \times 2.40 = Sb.$$

Les solutions nécessaires pour ce dosage sont :

1º Une solution d'acide iodique; on l'obtient en dissolvant 50<sup>gr</sup> de cet acide dans 250<sup>cc</sup> d'eau distillée; on laisse reposer, on décante pour séparer l'iodate de baryum, qui accompagne souvent l'acide iodique commercial;

2º Une solution déci-normale d'hyposulfite de so-dium;

3º Une solution d'iodure de potassium au  $\frac{1}{6}$ ;

4º De l'emploi d'amidon récent.

Pratique de l'opération. — L'appareil dont on fait usage est celui de Mohr ou de Frésénius pour les dosages d'iode.

On introduit dans le ballon 0,50 ou 0,60 d'oxyde d'antimoine, on ajoute 20ce à 25ce de solution d'acide iodique. on adapte le tube à boule et l'on verse dans le tube condenseur 10<sup>cc</sup> de solution iodurée. On porte lentement à l'ébullition, le liquide se colore en rose et de l'iode est mis en liberté; on maintient l'ébullition jusqu'à ce que le contenu du ballon soit incolore, et que la totalité des vapeurs d'iode ait été condensée dans le tube. On détache ensuite ce dernier, on ajoute 100cc d'eau distillée, 2<sup>cc</sup> à 3<sup>cc</sup> d'empois d'amidon; la burette étant garnie d'hyposulfite, on laisse couler de ce réactif jusqu'à disparition de la couleur bleue; on note le volume; en le multipliant par le facteur 0,0127, on aura le poids P d'iode correspondant. Il suffira alors de substituer à P le nombre trouvé, dans l'une des deux relations précédentes, pour avoir celui de l'oxyde ou de l'antimoine.

Une série de dosages, pratiqués sur l'oxyde pur ou sur l'émétique, a donné de bons résultats.

Ce procédé s'applique à l'antimoine et à ses combinaisons. Celles-ci, en effet, peuvent être ramenées à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; le sulfure traité par l'acide chlorhydrique, et ultérieurement par le carbonate de sodium, après élimination de l'hydrogène sulfuré, laisse de l'oxyde qui, débarrassé par lavage des chlorures, sera traité directement par l'acide iodique.

Il est nécessaire d'éliminer tous les acides qui ont une action sur l'acide iodique, tels que les hydracides, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique; on y parvient facilement en passant par le sulfure, que l'on ramène à l'état d'oxyde.

Enfin, il n'est pas indispensable que celui-ci soit dissous; mais pour assurer la régularité de l'oxydation, on peut le transformer en émétique; l'acide tartrique ou le bitartrate de potassium n'ont aucune action sur l'acide iodique.

# Sur le dosage du brome et sa séparation d'avec le chlore.

— Quand on fait réagir sur le mélange d'un chlorure et d'un bromure dissous, le permanganate de potassium, en se plaçant dans des conditions particulières, le chlorure reste inattaqué tandis que le bromure est oxydée et transformé en bromate; celui-ci à son tour est décomposé en donnant du brome qui peut être entraîné par un courant d'air ou volatilisé par distillation. Les conditions favorables à cette séparation ont été étudiées à plusieurs reprises.

Primitivement on opérait en liqueur rendue acide soit par le sulfate acide de potassium, soit par l'acide acétique.

MM. H. Baubigny et P. Rivals (1) ont montré qu'on donnait à cette méthode son maximum de sensibilité et qu'on obtenait une séparation complète lorsqu'on opérait en présence du sulfate de cuivre et en liqueur neutre, le

<sup>(1)</sup> Compt. rend. Acad. d. sc., t. CXXIV, p. 859 et p. 954; t. CXXV, p. 607 et p. 654.

bromate de cuivre donnant facilement naissance à du brome et à un sulfate basique de cuivre.

MM. P. Jannach et E. Kölitz (1) ont été amenés récemment à étudier le rôle que pouvait jouer dans cette réaction les sels alcalins tels que les acétates les azotates et les sulfates en solution soit neutre, soit acide.

Ils ont observé que la présence des sulfates ou celle des azotates alcalins neutres n'entravent pas la mise en liberté du brome, mais qu'au contraire la présence des acétates alcalins neutres l'empêchent presque complètement. Ils conseillent donc, lorsqu'on doit opérer en présence d'un excès d'acide acétique et distiller le brome vers 60° dans un courant d'air, de n'ajouter l'acide acétique qu'après avoir préalablement (si la réaction du bromure n'est pas acide) neutralisé la liqueur par l'acide azotique ou l'avoir légèrement acidulée par l'acide sulfurique : de cette façon la liqueur ne peut pas renfermer d'acétate alcalin, elle ne renferme que de l'acide acétique libre.

E. Leidié.

Sur le dosage du permanganate de potassium; par MM. H. N. Morse et A. D. Chambers (2). — Cette nouvelle méthode est basée sur la réaction suivante déjà connue : 2 KMnO<sup>4</sup> + 3SH<sup>2</sup>O<sup>4</sup> + SH<sup>2</sup>O<sup>2</sup> = 2MnSO<sup>4</sup> + SK<sup>2</sup>O<sup>4</sup> + SO<sup>2</sup>.

Si l'on emploie exactement deux molécules de permanganate de potassium pour trois molécules d'acide sulfurique et un excès d'eau oxygénée, on voit que lorsque la réaction est terminée, par suite de la formation du sulfate manganeux et de sulfate neutre de potassium, tout acide libre a disparu de la liqueur; dans la pratique, on emploie un excès connu d'acide sulfurique et on en dose la quantité non employée. Voici la pratique de l'opération. On prend un volume connu d'un acide sulfurique dilué (normal par exemple) que l'on a titré par la méthode du sulfate de baryum; on y ajoute un volume déterminé de la

<sup>(1)</sup> Zeit. für anorg. Chemic, t. XV, p. 66 (1897).

<sup>(2)</sup> American Chemical Journal, t. XVIII, p 236.

solution de permanganate à titrer, puis de l'eau oxygénée neutre (obtenue en agitant l'eau oxygénée du commerce avec de l'oxyde de zinc calciné puis filtrant sur de l'amianthe). Si l'acide sulfurique et l'eau oxygénée ont été employés en excès, la liqueur, lorsque tout dégagement d'oxygène aura cessé, devra être incolore (sinon on ajouterait un nouveau volume d'acide et de nouvelle eau oxygénée). Au moyen d'une solution titrée de soude, on dose l'acide libre contenu dans la liqueur. Par une proportion calculée sur l'équation, précédente on déduit la quantité de permanganate d'après la quantité d'acide sulfurique employé.

E. Leidié.

Sur l'existence d'un sulfate cuivreux; par M. A. Joannis (1). — On ne connaît qu'un petit nombre de sels cuivreux : quand on traite en effet par un acide l'oxydule de cuivre, il se dédouble le plus souvent en cuivre métallique et en oxyde cuivrique; d'autre part, les sels cuivriques auxquels ne correspondent pas de sels cuivreux connus ne sont pas réduits à cet état par une digestion avec du cuivre métallique.

On peut cependant préparer une solution de sulfate cuivreux et montrer l'existence de ce sel à l'aide des expériences suivantes :

- 1. Dans un tube contenant une solution de sulfate de cuivre et du cuivre déposé par électrolyse sur une lame de platine, on fait arriver de l'oxyde de carbone. Ce gaz est absorbé très lentement, en même temps que le cuivre disparalt sur la lame de platine vers le niveau où elle émerge de la solution, mais un peu au-dessous. En outre, la solution devient incolore. La même action se produit aussi, mais plus lentement, en présence d'un excès notable d'acide sulfurique étendu.
- 2. La même expérience réussit encore si l'on remplace le cuivre électrolytique déposé sur la lame de platine par du cuivre précipité d'une solution de sulfate de cuivre à l'aide de fer ou de zinc purs. L'absorption semble un peu plus rapide que précédemment.
- 3. On peut encore remplacer le mélange de cuivre électrolytique ou précipité et de sulfate de cuivre par le produit obtenu en traitant de l'oxydule de cuivre par une quantité équivalente d'acide sulfurique étendu; on a ainsi un mélange de sulfate de cuivre très divisé, en proportions bien connues.

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 948, 6 déc. 1897.

Toutes ces actions sont extrêmement lentes. L'oxyde de carbone agit dans ces conditions pour faciliter la formation du sulfate cuivreux, parce qu'il est capable de se combiner avec lui : il apporte ainsi une dose d'énergic auxiliaire suffisante pour rendre possible la réduction du sulfate cuivreux par le cuivre.

Les huiles essentielles au point de vue chimique et industriel; par M. Duyk (1) (Suite).

Vanilline. — La vanilline C<sup>6</sup>H<sup>3</sup> OCH<sup>3</sup> (3) est un corps OH (4)

dont les fonctions aldéhydiques sont prononcées: elle se combine en effet aux bisulfites alcalins; elle forme en outre des hydrazones et des oximes avec les réactifs qui engendrent ces corps. Cette substance se présente sous l'aspect d'aiguilles blanches, répandant une odeur suave de vanille; c'est elle qui constitue, en grande partie, le givre qui recouvre les gousses de vanille. Elle fond à 80-81°, et distille difficilement à 280°. Elle est très soluble dans l'eau bouillante d'où elle se sépare à froid; dans l'alcool et l'éther. Le perchlorure de fer la bleuit; l'acide azotique la transforme en un mélange d'acide oxalique et d'acide picrique.

Pour la préparer, on peut partir de la conférine (alcool coniferylique), du gaïacol, de l'eugénol, qui renferment dans leurs molécules les éléments nécessaires à la constitution de la vanilline.

Le procédé qui a donné lieu au plus grand nombre de brevets consiste en l'oxydation de l'eugénol ou même de son isomère, l'isoeugénol. Le meilleur moyen d'obtenir celui-ci consiste, d'après Tiemann, à dissoudre 12<sup>gr</sup>,5 de potasse caustique dans l'alcool amylique, puis de faire bouillir la solution filtrée pendant 16 à 20 heures à 140° avec 5<sup>gr</sup> d'eugénol. L'isoeugénol qui se précipite est lavé

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], IV, 38, 206, 303, 359, 453, 491, 499; VII, 74.

au carbonate sodique, puis distillé dans un courant de vapeur. Redissolvant ce corps dans la soude, on traite le sel ainsi formé par un agent oxydant actif, bioxyde de sodium, permanganate de potasse, en présence d'alcali ou de terre alcaline (Haarman et Reimer); ou bien on acétilifie l'isoeugénol et on oxyde l'acide eugénol-acétique produit, de façon à obtenir l'acide vanillin-acétique que l'on saponifie ensuite sous pression par un alcali. Dans les deux cas, l'aldéhydate sodique formé est décomposé par un acide fort qui précipite la vanilline qu'il est facile de purifier ensuite.

Essence de sassafras. — Cette essence, que les pharmacologues américains ont inscrite dans le Codex des États-Unis, constitue la matière première servant à la préparation du pipéronal connu en parfumerie sous le nom d'héliotropine.

On l'obtient en distillant les écorces, le bois et les racines d'un arbre de la famille des laurinées le Laurus sassafras. C'est un liquide très réfringent, jaune rougeâtre à l'état brut, incolore lorsqu'il est récemment redistillé. Sa densité est égale à 1,070 à 1,090; il est soluble dans l'alcool et le sulfure de carbone; il doit ses propriétés à un composé phénolique, le safrol.

dans l'essence de camphre du Japon et dans le fruit de l'Illicium religiosum, est l'allyl-méthylène pyrocatéchine. Il constitue la presque totalité de l'essence de sassafras, où il se trouve associé à une petite quantité d'un hydrocarbure, le safrène (C¹º H¹º).

A l'état de pureté, il se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, fortement réfringent, sans action sur le plan de polarisation de la lumière. Sa densité = 1,1141. Il bout entre 231 — 235°. Le commerce fournit presque toujours sous le nom d'essence de sassafras, du safrol pur. Récemment, M. Moureu est parvenu à l'obtenir en

préparé lui-même au moyen de pipéronal. Or, celui-ci à son tour, en réagissant sur le perchlorure de phosphore, donne naissance à un composé bichloré que l'ébulliton transforme en aldéhyde protocatéchique (Fittig et Remsen); le safrol renferme donc les éléments de la pyrocatéchine.

De même que l'eugénol, le safrol est facilement transformé en l'isomère iso, lorsqu'on le fait bouillir avec une solution alcaline alcoolique. Le safrol n'est pas attaqué par une solution aqueuse concentrée de soude caustique, même à l'ébullition. La solution caustique se colore néanmoins fortement en brun.

Pipéronal. — C'est l'aldéhyde méthylène protocatéchique ou aldéhyde pipéronylique.

$$C_{\bullet}H_{\bullet} \leftarrow \begin{array}{c} O \\ O \\ C O H_{\bullet} \end{array}$$

On le rencontre à l'état naturel dans les fleurs de l'héliotrope, de là le nom d'héliotropine, sous lequel il est connu dans le commerce. Il paraîtrait que l'on peut retirer d'une quantité de fleurs croissant sur un hectare de terrain, 6kgr d'héliotropine, revenant à 500 francs le kilogramme. Depuis que l'on fabrique artificiellement ce parfum, son prix a diminué de beaucoup. Dans le principe, on l'obtenait en oxydant l'acide pipérique par une solution alcaline de permanganate, à froid.

L'acide pipérique provient du dédoublement de la pipérine, alcaloïde que l'on rencontre dans le poivre, sous l'influence de la potasse à l'ébullition; il se fait de la pipéridine et de l'acide pipérique.

Actuellement, on attaque le safrol par le mélange chromique à froid, le chaînon allylique est oxydé et il se forme un mélange d'aldéhyde pipéronylique et d'aldéhyde ordinaire.

On épuise au moyen de l'éther, on évapore et on agite le résidu avec du bisulfite de soude qui s'empare de l'aldéhyde pipéronylique. On isole le pipéronal en traitant sa combinaison bisulfitique par un acide dilué.

Le pipéronal est constitué par des cristaux en paillettes, blancs, d'odeur très agréable. Il fond à 37° et bout à 263°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

On a signalé l'addition frauduleuse de l'antifébrine aux parfums tels que la vanilline, l'héliotropine, la coumarine. Pour rechercher ce corps, on utilisera d'abord la propriété qu'il a de dégager une odeur infecte caractéristique (phényl-isocyanide) lorsqu'on le chauffe avec du chloroforme et de la potasse. On peut prendre ensuite le point de fusion du produit suspect. (L'antifébrine fond à 112°.)

Essence de persil. — Lorsque l'on traite les fruits du persil, Apium petroselinium, moulus et pulvérisés, par un courant de vapeur d'eau, on obtient de 5 à 6 p. 100 d'une essence incolore, fortement réfringente, dont la densité = 1,0515 à 12°. Elle est soluble dans tous les dissolvants ordinaires des essences. L'eau en dissout à 15°, 25°,30 par litre. Les solutions alcalines ne l'attaquent pas; l'acide sulfurique la colore en rouge sang.

Elle est composée d'un terpène (C¹º H¹º) bouillant à 160-162° dont la densité à  $12^{\circ} = 0,865$ , le pouvoir rotatoire (a)  $d = -30^{\circ},6$  et d'un composé phénolique (stéaroptène) que l'on peut en séparer en soumettant l'essence à une réfrigération suffisante. MM. Ciamician et Silber lui ont attribué la formule

$$C_3 H_2 - C_6 H \begin{cases} O - CH_3 \\ O - CH_3 \\ O \end{cases}$$

Ce qui en fait un dérivé méthylène diméthylé de l'allylapionol, l'apionol étant un phénol tétratomique hypothétique.

Ce composé, auquel on a donné le nom d'apiol, cristal-

lise sous forme d'aiguilles blanches, fusibles vers 33° C., inodores (contrairement à l'opinion de Fluckiger qui lui attribuait une forte odeur de persil) et insipides. C'est à lui que l'essence doit de se colorer en rouge au contact de l'acide sulfurique. On rencontre ce corps dans le commerce de la droguerie, où on le connaît sous le nom d'apiol cristallisé.

Il faut se garder de le confondre avec l'apiol dit officinal qui est une préparation complexe, de composition fort inconstante et constituée par un mélange d'essence de persil, de matières grasses et de chlorophyle (1).

Microchimie de l'antifébrine de l'exalgine, de la phénacétine et de la méthacétine (2). — Antifébrine. — La substance à examiner est d'abord dissoute dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique. Une goutte de cette solution est déposée sur la plaque de verre. Si on ajoute à cette goutte une minime portion de bromure de sodium en solution ainsi qu'un tout petit cristal de chlorate de potasse, on voit se produire un précipité amorphe. Par l'addition à ce précipité d'une goutte d'alcool à 20 p. 100, des gerbes de cristaux aiguillés apparaissent : c'est l'antifebrine.

Exalgine. — L'exalgine se reconnaît de la manière suivante:

La goutte de solution chlorhydrique est mise sur la plaque en contact avec une solution saturée d'iodure de potassium Un précipité amorphe se forme; on ajoute une goutte d'eau qui dissout en partie ce précipité. Si la portion insoluble prend une apparence cristalline avec lames quadrangulaires, on peut être à peu près certain d'avoir affaire à l'exalgine. Il est bon de confirmer cette certitude par la contre-épreuve suivante :

En déposant une goutte d'acide chlorhydrique concen-

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., [6] V. .229, 1897.

<sup>(2)</sup> A. Pannetier, Centre Médical, traduit du The National Druggist of Saint-Louis.

tré sur la substance on voit, dans le cas de l'exalgine, se former sous l'objectif un groupement de paillettes cristallines quadrangulaires ou rhomboïdales.

Phénacétine. — Si à la solution chlorhydrique on ajoute une goutte d'alcool à 20 p. 100, puis un petit cristal de chlorate de potasse, au bout de quelques minutes un nuage brillant apparaît d'où se dégagent des rosettes et des étoiles cristallines formées par le phénacétine.

Contre-épreuve. — Si à une autre goutte de solution chlorhydrique on ajoute une faible portion d'iodure de potassium en solution concentrée, on voit bientôt se développer de belles et brillantes aiguilles cristallines de phénacétine.

Méthacétine. — On dépose sur la goutte de solution chlorhydrique une autre goutte de solution aqueuse saturée de bichromate de potasse ou d'acide chromique. Bientôt, une abondance de cristaux en forme de croix s'étale sous le champ du microscope, c'est la méthacétine. (Quelquefois, pour faire apparaître ces cristaux, il faut légèrement chauffer, surtout si on opère dans une pièce froide.)

Contre-épreuve. — Une goutte de la solution chlorhydrique, en présence d'une autre goutte de solution de ferricyanure de potassium concentrée, donne naissance à des cristaux cubiques de couleur jaune d'or, si la substance examinée est bien de la méthacétine.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; par MM. Edouard Buchner et Rudolf Rapp (1) (3° note, suite. Voir Journal de Pharmacie et de Chimie, t. VII, pages 26. 81 et 86).

Autres recherches sur la nature de la zymase. — De nouveaux faits sont venus corroborer la première hypothèse, que la puissance fermentative est due à une enzyme du suc de levure (2). Nous n'avons pas à parler

<sup>(1)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XXX, p. 2671.

<sup>(2)</sup> M. E. Duclaux (Ann. Pasteur, XI, 1897, 348), pense que l'on doit encore admettre l'existence dans la levure d'enzymes spéciaux fournissant

d'un véritable isolement de la zymase, car le suc exprimé contient encore d'autres enzymes, en particulier l'invertine et des enzymes peptiques. Cependant, on peut assurer de nouveau que le précipité obtenu par introduction du suc de levure dans 12 volumes d'alcool absolu et débarrassé le plus rapidement possible dans le vide de l'alcool, possède encore le pouvoir de faire fermenter. Si la puissance fermentative ne diminuait pas beaucoup par cette opération, comme cela semble malheureusement être le cas, ce serait le premier pas vers un isolement complet du corps actif. Le suc exprimé, desséché dans le vide à 35° et enfermé dans un tube scellé à la lampe, où on a fait le vide, conserve pendant cinq mois le pouvoir de faire fermenter. Comme on sait, la levure chauffée pendant six heures à 30°, et qui, après ce traitement, n'est plus capable de se développer, conserve encore le pouvoir de faire fermenter (1), ce qui est du évidemment à la zymase contenue dans la levure. M. W. Beijerinck (2) conteste que cette levure soit morte. L'organisme total est mort cependant, en tant qu'organisme, car il n'assimile plus et ne se développe plus. Si nous le dissocions en ses constituants, ceux qui sont le siège des fonctions vitales, qui assimilent et se multiplient, sont tués.

Il semble que les autres constituants de la cellule, qui ne participent pas directement à l'assimilation et à la croissance, ne doivent pas être considérés comme vivants.

Pour ce qui est de l'action sur le suc exprimé, des réac-

la glycérine et l'acide succinique qui forment 4 p. 100 des produits de la fermentation. En effet, suivant lui, la zymase décomposerait vraisemblablement le sucre en alcool et acide carbonique, aussi nettement que les enzymes hydrolysants effectuent leurs décompositions. Cependant, comme la décomposition du sucre en alcool et acide carbonique est un processus beaucoup plus compliqué que l'inversion du sucre de canne, par exemple, il me semble que la présence régulière de produits accessoires n'est pas bien extraordinaire, car cette présence est constante dans tous les processus chimiques compliqués.

<sup>(1)</sup> Berichte, XXX, 1113.

<sup>(2)</sup> Centralblatt f., Bacteriologie, II, abth. 3, 1897, 454.

tifs qui empêchent la fermentation de la levure vivante, les recherches déjà mentionnées de mon frère Hans Büchner (1), ont montré que l'addition de sucre de canne ou de glucose à du moût de brasserie, jusqu'à formation d'une solution à 44 p. 100, ce qui empêche l'action à la température ordinaire de la levure vivante, n'entrave nullement la fermentation par le suc exprimé, même si on porte la solution à 50 p. 100. Il en est de même avec la glycérine : son addition au moût jusqu'à formation d'une solution à 50 p. 100 empêche l'action de la levure vivante, mais non celle du suc exprimé.

L'acide cyanhydrique agit sur la zymase comme sur les autres enzymes, d'une façon très remarquable (2). 4cc de suc actif furent mélangés avec 6cc d'une solution aqueuse à 2 p. 100 d'acide cyanhydrique. L'une des moitiés a fut mélangée directement avec 36° de sucre de canne; la seconde moitié b ne subit le même traitement qu'après avoir été traversée pendant une heure par un courant d'air. Ensuite, les deux liquides furent placés dans un petit tube en U fermé à un bout; a ne donna pas de dégagement gazeux, même après vingt-quatre heures; b, au contraire, commença à montrer un faible dégagement au bout de cinq heures et, après vingt-quatre heures, le côté fermé du tube en U était rempli de gaz. Le suc exprimé, mélangé à l'acide cyanhydrique, se comporte de même vis-à-vis de l'eau oxygénée. Comme les autres enzymes (3), ceux qui se trouvent dans le suc exprime provoquent un violent degagement d'oxygene, quand on y ajoute une solution commerciale d'eau oxygénée. Mais si on ajoute au suc exprimé une solution d'acide cyanhydrique, il perd toute action sur l'eau oxygénée et ne recouvre son activité que par passage

<sup>(1)</sup> Münch. medic. Wochenschr., 1897. 44.

<sup>(2)</sup> La première communication sur ce sujet est de C.-F. Schönbein. Voycz sur ce point la compilation de E. Schär, Zeitschr. Biologie, 1870, 467.

<sup>(3)</sup> Découvert également par Schönbein.

prolongé d'un courant d'air. Il semble ainsi exister une combinaison additive instable de l'acide cyanhydrique et des enzymes du suc de levure, qui empêche l'action de ce dernier, mais qui est détruite par passage de l'air avec régénération de l'activité. C'est peut-être sur ce point que doivent porter les recherches sur l'individualité chimique de la zymase.

Sur la puissance fermentative du suc de levure. — Dans ce qui suit, on trouvera réunis les résultats des dosages d'acide carbonique. Tous les essais (sauf quelques-uns du tableau V), ont été effectués avec les produits d'une fabrique de levure pressée, de Munich. Ils ont également tous été faits (sauf ceux du tableau I), dans de petits ballons d'Erlemmeyer, de 120ce de capacité, avec 40ce de suc. On v ajoutait les quantités correspondantes de sucre de canne finement pulvérisé et, s'il y avait lieu, une solution arsenicale, puis on agitait environ pendant une minute, on fermait et on pesait. La fermeture consistait en un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un des trous, il y avait un tube de verre descendant jusqu'à la surface du liquide (ce tube servait à faire passer un courant d'air pour chasser l'acide carbonique du ballon quand l'opération était terminée); dans le second trou, était fixé un petit laveur contenant 2<sup>ce</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré. muni à l'autre extrémité d'une petite soupape en caoutchouc de Bunsen.

Déterminations comparatives de la puissance fermentative d'un même suc exprimé. — Trois grands ballons d'Erlenmeyer, d'une contenance de 380cc, furent préparés à trois jours de distance, avec 150cc de suc frais, 60cc de sucre de canne (28 p. 100), et de l'arsenite. Dans les essais 1, 2, 3, on a employé 1 p. 100 d'arsenite de soude pulvérisé. Dans les essais 4, 5, 6, on a pris 1 p. 100 de As<sup>2</sup>O<sup>2</sup> dissous dans le carbonate de potasse (soit 6,3cc d'une solution de 50cc As<sup>2</sup>O<sup>2</sup> et 50cc K<sup>2</sup>CO<sup>2</sup> dans 150cc). Dans les essais 7, 8, 9, on a mis 2 p. 100 de As<sup>2</sup>O<sup>2</sup> dissous de la même façon dans du carbonate de potasse. L'acide carbonate de potasse.

nique contenu dans l'espace vide du ballon fut chassé par un courant d'air, dans l'essai 1, au bout de vingt-quatre heures (on a trouvé 0<sup>gr</sup>, 17 d'acide carbonique); dans l'essai 3, au bout de soixante-quatre heures (0<sup>gr</sup>, 20 de CO<sup>2</sup>); dans l'essai 4, après quarante-cinq heures (0<sup>gr</sup>, 135 de CO<sup>2</sup>), dans l'essai 8, après quarante heures (0<sup>gr</sup>, 17 de CO<sup>2</sup>). Ces nombres se rapprochent beaucoup de la moyenne 0,17.

On a tenu compte de ce nombre dans les autres recherches où l'on n'a pas déterminé directement l'acide carbonique contenu dans le ballon.

Le tableau suivant indique pour le même suc exprimé des nombres très voisins pour le pouvoir fermentateur. Il montre que la méthode est applicable. On peut, au moyen des nombres obtenus, calculer le pouvoir fermentateur pour 10<sup>ce</sup> de suc de levure et par heure.

Exprimé en grammes d'acide carbonique, il est en moyenne de :

| Essais, | 1 à 16 heures, | 16 à 24 heures, | 24 à 40 heures. | 40 à 64 heures, |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 à 3   | 0,17           | 0,060           | 0,020           | 0,002           |
| 4 à 6   | 0,11           | 0.010           | 0,002           | _               |
| 7 & 9   | 0,08           | 0,016           | 0,004           |                 |

Il faut remarquer la rapide diminution de l'action fermentative, et cependant les nombres trouves pour les seize premières heures sont encore trop faibles, car. au commencement, ce n'est pas de l'acide carbonique, mais de l'air qui s'echappe du ballon. Si on compare, dans la mesure du possible, la puissance fermentative du suc avec celle de la levure vivante, on remarque une très grande différence. 1er de bonne levure pressée fournit, dans l'espace de six heures (à 30° et avec une solution à 8 p. 100 de sucre), environ 1<sup>gr</sup>, 4 d'acide carbonique. Comme -100ce de suc correspondent environ à 200ce de levure pressée, on voit que la puissance fermentative du suc est beaucoup plus faible! Il est très vraisemblable qu'il n'y a pas, dans la levure, de grandes provisions de zymase; dans le suc exprime, il ne se forme naturellement pas de -nouvelle zymase, et celle qui existe se détruit rapidement.

Tableau I.'

| NUMÉRO         | TEMPÉRA- ADDITIO     |  | ACIDE CARBONIQUE, EN GRAMMES, APRÈS |                      |                      |            |  |
|----------------|----------------------|--|-------------------------------------|----------------------|----------------------|------------|--|
| de<br>l'essai. | TURB.                | d'arsenic.   | 16heures.                           | 24heures.            | 40heures.            | 64heures.  |  |
| 1 2            | Chambre.             | 1 p. 100<br>d'arsénite   | 4,13<br>3,90                        | 4,75<br>4,75         | 5,27                 | »<br>5,34  |  |
| 3              | Chambre.             | de soude.  | 4,08                                | 4,84                 | 5,28                 | 5,35       |  |
| 4<br>5<br>6    | Chambre.             | 1 p. 100 As <sup>2</sup> O <sup>3</sup><br>dissous<br>dans K <sup>2</sup> C O <sup>3</sup> . | 2,61<br>2,69<br>2,88                | 2,74<br>2,82<br>3,04 | 2,78<br>2,87<br>3,12 | »<br>»     |  |
| 7              |                      | 2 p. 100 As <sup>2</sup> O <sup>3</sup>  | 1,96                                | 2,14                 | 2,25                 | ,          |  |
| 8<br>9         | Cave<br>(12° à 14°). | dissous<br>dans K <sup>2</sup> C O <sup>3</sup> .  | 1,90<br>1,90                        | 2,09<br>2,10         | 2,19<br>2,23         | <b>3</b> 9 |  |

L'influence de la température sur la puissance fermentative fut déterminée au moyen d'essais comparatifs à 12°-14° (température de la cave) et à 22° (température de l'étuve).

Il est difficile d'essayer de plus hautes températures, à cause de la mousse abondante développée par le rapide dégagement gazeux. On employa une solution de 27 p. 100 de sucre de canne, avec 2 p. 100 As O dissous dans le carbonate de potasse. L'acide carbonique contenu dans le ballon ne fut pas expulsé.

Tableau II. - Influence de la température.

| NUMÉRO      |             | ACIDE CARBONIQUE, EN GRAMMES, APRÈS |            |            |            |  |
|-------------|-------------|-------------------------------------|------------|------------|------------|--|
| de l'essai. | TEMPÉRATURE | 6 heures.                           | 21 heures. | 24 heures. | 48 heures. |  |
| 10          | 12° à 14°   | 0,43                                | 1,11       | 1,14       | 1,20       |  |
| 11          | 22°         | 0,76                                | 1,01       | 1,02       | 1,07       |  |

Ce tableau montre qu'une température un peu élevée accélère l'action de la zymase, mais favorise évidemment la rapide décomposition de celle-ci. Au sujet de l'influence de l'addition d'arsénite de soude, outre les résultats qui seront donnés plus tard dans le tableau VII, on peut donner ici un essai spécial. Celui-ci montre que l'addition de 1 à 2 p. 100 d'acide arsénieux dissous dans un excès de carbonate de potasse, au moins dans les premiers moments, reste sans influence nuisible. On a opéré avec 26 p. 100 de saccharose, à la température de la chambre.

Tableau III. - Influence de l'addition d'arsenic.

| NUMÉRO<br>de l'essai. | As <sup>2</sup> O <sup>3</sup> p. 100 | ACIDE CARBONIQUE, EN GRAMMES, APRÈS |            |            |  |
|-----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|--|
|                       | жь-о- р. 100                          | 16 heures.                          | 24 heures. | 40 heures. |  |
| 12                    | ,                                     | 0,84                                | 1,23       | 1,81       |  |
| 13                    | 1                                     | 0,70                                | 0,80       | 0,82       |  |
| 14                    | 2                                     | 0,82                                | 0,86       | 0,87       |  |

La concentration du sucre a une grande influence sur la puissance fermentative. Des trois concentrations, 16 p. 100, 24 p. 100, 40 p. 100, la première est la plus favorable, la dernière est déjà nuisible d'une façon évidente.

Ce fait important est compréhensible quand on remarque que les sels neutres eux aussi, par exemple (Az II<sup>4</sup>)<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>, Ca Cl<sup>2</sup>, agissent défavorablement sur la zymase. L'acide carbonique ne fut pas expulsé du ballon. L'acide arsénieux fut dissous dans le carbonate de potasse.

Tableau IV. - Influence de la concentration du sucre.

| ino.<br>ssaí.  | TEMPÉRA-             | As2 08 | 208 SACCHAROSE | ACIDE CARBONIQUE, EN GRAMMES, APRÈS |                      |                      |
|----------------|----------------------|--------|----------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|
| de l'e         | TURE                 | p 100  | p. 100         | 16 heures.                          | 24 heures.           | 40 heures.           |
| 15<br>13<br>16 | Chambre.             | 1      | 16<br>27<br>37 | 1,33<br>0,70<br>0,60                | 1,46<br>0,80<br>0,72 | 1,48<br>0,82<br>0,74 |
| 17<br>18<br>19 | Cave<br>(12° à 14°). | 2      | 16<br>27<br>37 | 1,78<br>0,90<br>0,37                | 1,84<br>1,02<br>0,55 | 1,86<br>1,07<br>0.66 |

Pour la comparaison de la puissance fermentative des sucs de levures pressées de diverses provenances, on a reuni quelques essais(provenant aussi en partie d'autres séries de recherches). Les six premiers, effectués avec une levure provenant de la même fabrique de Munich, mais à des jours différents, ont fourni des résultats très semblables. Dans deux essais suivants (24 et 25), une partie de la levure resta 3 jours dans une glacière (à 7°,2 ou 8°,6), comme cela eut lieu pour l'essai 23. Le suc pressé ne contenait plus alors de zymase. Les essais 26 et 27 ont été faits avec le produit d'une autre fabrique de levure pressée de Munich; les essais 28 à 30 avec le suc d'une levure pressée de céréales de Basse-Bavière. Tous les essais contenaient 27 p. 100 de saccharose, 2 p. 100 d'acide arsénieux dissous dans un excès de carbonate de potasse (qui ne fut supprimé que dans l'essai 30); ils furent effectués à la température de la cave, 12° à 14°. Il est à noter que la levure de bière pressée employée dans les essais 22 et 23 fut lavée 15 heures avec de l'eau à la fabrique. Dans l'essai 21, elle le fut pendant 39 heures. Cependant, ces trois essais donnèrent du suc de même puissance fermentative. Il en résulte que la zymase ne peut être retirée par l'eau de la levure vivante. (A suivre).

(Traduction Marcel Delage.)

Sur l'aldéhydate d'ammoniaque; par M. Marcel Delépine (1). — L'aldéhydate a pour formule (C°H<sup>5</sup>Az, H<sup>2</sup>O)<sup>3</sup>: c'est l'hydrate de l'éthylidène-imine (C°H<sup>5</sup>Az)<sup>3</sup>, auparavant inconnue. Ces polymères existent dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène; les états polymériques attestés par la cryoscopie ont des valeurs un peu différentes que l'étude du picrate ramène toutes deux aux formules trimères; ces polymérisations sont graduellement détruites dans les corps vaporisés, à mesure que la température s'élève.

Un réactif coloré de l'aldhéhyde ordinaire; par M. Louis

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 951, 6 déc. 1897.

SIMON (1). — L'aldéhyde éthylique ordinaire partage, avec un grand nombre de corps aldéhydiques ou cétoniques, le propriété de fournir une belle coloration rouge. avec le nitroprussiate de sodium et la potasse, avec ou sans addition ultérieure d'acide acétique. (Réaction de Legal.)

Au contraire, la réaction suivante paraît être tout à fait caractéristique :

Si, à une solution aqueuse étendue d'aldéhyde, on ajoute quelques gouttes de triméthylamine aqueuse puis quelques gouttes d'une solution étendue à peine colorée de nitroprussiate, il se développe graduellement une belle coloration bleue. Cette coloration bleue est très intense si la solution aldéhydique est quelque peu concentrée (1/1000). Elle est encore très nettement visible pour la dilution 1/10000 et paraît avoir pour limite la dilution 1/25000.

La sensibilité de cette réaction est beaucoup plus grande que celle de la réaction de Legal appliquée à l'aldéhyde, et que celle de la coloration rouge obtenue avec une fuchsine décolorée sans précautions spéciales.

Elle est plus fugace que la coloration de Schiff, c'est-à-dire qu'elle disparalt en un quart d'heure environ pour les dilutions dont il vient d'être question.

Cette réaction paraît être caractéristique de l'aldéhyde éthylique. Elle n'est fournie par aucun des corps aldéhydiques ou cétoniques suivants :

Paraldéhyde, chloral; aldéhydes formique, propylique, isobutylique, benzylique; acétone, méthyléthylcétone, acétophénone, acétophénone bromée, benzophénone; acide phénylglyoxylique; glucose et camphe.

1º L'éther pur ne donne pas la coloration bleue; mais celle-ci se produit immédiatement dès que l'éther renferme  $\frac{1}{2000}$  d'aldéhyde et, par conséquent, avec l'éther ordinaire du commerce.

2º L'alcool pur ne donne aucune coloration, mais de l'alcool additionnée d'aldéhyde (1º pour 100º d'alcool) fournit une superbe coloration bleue avec le nitroprussiate et la triméthylamine. Cette coloration paraît même être un peu stable en présence de l'alcool.

3º L'acétone pure donne, avec le réactif, une coloration rouge; cette coloration est complètement masquée

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 20 déc. 1897.

par la coloration bleue due à l'aldéhyde dès que celle-ci se trouve dans la proportion de 1<sup>cc</sup> par litre d'acétone.

La potasse déplace l'amine et la couleur bleue fait place à la couleur rouge, due à la réaction de Legal.

L'acide acétique fait disparaître la coloration après avoir produit dans les solutions concentrées un virage vers le violet.

Production d'acides gras volatils, au moyen des eaux de désuintage des laines; par MM. A. et P. Buisine (1). — Jusqu'à présent, dans les lavages de laines, on continue à utiliser les eaux de désuintage uniquement comme source du carbonate de potasse, qu'on obtient par évaporation à sec de ces eaux et calcination du résidu qu'elles fournissent.

Aujourd'hui, on entrevoit, pour ces acides volatils, des applications industrielles qui peuvent devenir très importantes.

Le procédé d'extraction est simple. Il suffit de distiller, dans un courant de vapeur d'eau, l'eau de désuintage fermentée, acidulée par une proportion convenable d'acide sulfurique. Les acides volatils sont entraînés par la vapeur d'eau et condensés avec elle.

L'eau de désuintage, telle qu'elle arrive de l'atelier de lavage, marquant généralement 10°-11° Baumé, est abandonnée à elle-même pendant quelques jours dans des citernes spéciales. Une fermentation se déclare durant laquelle prennent naissance, entre autres choses, des acides gras volatils, du carbonate d'ammoniaque, etc. Ces eaux fournissent le meilleur rendement en acides volatils après huit jours de fermentation.

Voici d'ailleurs la composition d'une eau de désuintage fermentée :

|  | Par litre. |
|--|------------|
| Densité  | 1079       |
| Résidu sec   | 155,4      |
| Ammoniaque (à l'état de carbonate)                           | 1,5        |
| Azote total  | 4,5        |
| Carbonate de potasse tout formé                              | 7,6        |
| Acides volatils (évalués en SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> ) | 16,0       |
| Matière.grasse   | 15,5       |
| Salin brut (matière minérale)                                | 77,4       |
| Carbonate de potasse total                                   | 65,5       |

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 777, 15 nov. 1897.

Le liquide fermenté est porté à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque, puis acidulé par une quantité convenable d'acide sulfurique de façon à mettre en liberté les volatils que l'on veut séparer. Il est ensuite chauffé dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne les acides volatils.

Voici la liste de ces acides et la proportion suivant laquelle ils entrent dans le mélange, ainsi que le rendement rapporté au litre d'eau de désuintage et à 100 parties du résidu sec de ces eaux :

|                | Pour<br>100 parties<br>du mélange. | Par<br>litre d'eau<br>de désuintage<br>à 153**<br>du résidu sec. | Pour<br>100 parties<br>du résidu sec<br>de l'eau<br>de désuintage. |
|----------------|------------------------------------|--|--|
| Acide formique | traces                             | gr<br>2  | 8r   |
|                |                                    | ***  | •  |
| - acétique     | 60                                 | 10,7   | 6,9  |
| - propionique  | 25                                 | 5,4  | 3,5  |
| - butyrique    | 5                                  | 1,3  | 0,8  |
| - valérianique | 4                                  | 1,2  | 0,7  |
| - caproïque    | 3                                  | 1,0  | 0,6  |
| — caprylique   | traces                             | traces   | traces   |
| - benzoïque    | 3                                  | 1,0  | 0,6  |
| Phénol         | traces                             | traces   | <b>lraces</b>  |

Les eaux de désuintage provenant de diverses sortes de laines, prises dans les mêmes conditions, varient très peu comme composition.

Entre autres applications, ce mélange brut d'acides gras volatils est particulièrement convenable pour la production de l'acétone, de la méthyléthylacétone et des acétones supérieurs qui entrent dans le mélange qu'on désigne sous le nom d'huile d'acétone, qu'on préconise aujourd'hui pour la dénaturation de l'alcool.

On peut isoler complètement ou en partie l'acide acétique du mélange.

Pour cela, il suffit d'ajouter au mélange des acides, en solution aqueusc, du carbonate de chaux en quantité convenable, de façon à saturer la proportion d'acide acétique qu'on désire séparer. La chaux se fixe, en effet, intégralement sur l'acide acétique et, en traitant la solution par un courant de vapeur d'eau, les acides volatils restés libres sont entraînés et l'on a comme résidu de l'acétate de chaux pur.

On peut donc obtenir ainsi, au moyen des eaux de désuintage des laines, des mélanges d'acides gras volatils directement utilisables pour certains usages particuliers, ou isoler de ce mélange, si l'on y trouve avantage, de l'acide acétique pur, et cela en même temps que des quantités notables d'ammoniaque et sans perdre le carbonate de potasse, qu'on peut retrouver intégralement.

La matière première est abondante. Dans les seuls lavages des laines de Roubaix et de Tourcoing, on pro-

Carlo francisco

duit journellement plus de 500<sup>mc</sup> d'eau de désuintage. Le traitement de ces eaux pourrait fournir environ 10<sup>kg</sup> d'acide acétique pur, 5 à 6<sup>kg</sup> d'acide propionique, 20<sup>kg</sup> de sulfate d'ammoniaque par mètre cube, outre le salin de potasse, seul produit qu'on retire aujourd'hui.

L'huile d'olives dans les conserves alimentaires; par M. P. Carles. — On caractérise les huiles étrangères dans l'huile d'olives principalement: pour celle de sésame, les réactions rouge de Baudouin et verte de Behrens; pour le coton, la réaction noire de Béchi; pour l'arachide, les réactions de Renard et de Blarez; pour l'œillette, la coloration changeante de Massie; pour le colza, la coloration rouge d'Hauchecorne.

L'huile d'olives se reconnaît à sa densité mise en relief par Lefèvre, l'échauffement avec l'acide sulfurique recommandé par Maumené, la coloration avec l'acide sulfurique et, enfin, l'indice d'ode conseillé par Hubl...

Ce dernier caractère se présente avec une telle régularité, que les chimistes l'invoquent de plus en plus, et avec raison, pour établir la pureté et l'identité des huiles.

Il est cependant des circonstances où l'huile d'olives peut perdre ses caractères généraux et être réputée à tort fraudée. Ce cas se présente, par exemple, lorque l'huile d'olives est restée longtemps en contact avec le poisson, ainsi que cela se passe dans les boîtes de conserves de sardines en particulier. Dans ces conditions, en effet, l'huile la plus pure acquiert les caractères d'un coupage avec de l'huile de poisson. Pour s'en convaincre, il n'y a qu'à prendre une huile d'olives type, répondant bien à tous les caractères généraux décrits plus hauts, et à la chauffer longtemps au bain-marie avec des sardines fraîches convenablement bien salées. Si, dès que les poissons sont cuits, on laisse refroidir, on filtre et on met la nouvelle huile en parallèle avec le témoin, on constate qu'elle a perdu ses caractères primitifs et pris ceux d'un coupage avec de l'huile de poisson. Ainsi, coloration sulfurique, échauffement au contact de cet acide, densité, indice d'iode : tout a changé, tout s'est élevé. C'est qu'en réalité l'anomalie n'est qu'apparente et que, sous l'influence de la chaleur et du contact prolongé tous les corps gras du poisson se sont dialysés, dans l'huile d'olives et qu'on n'a plus affaire finalement qu'à un mélange des deux.

La densité, de 9155, passe à 9165, et l'indice d'iode, de 83, monte à 89, se rapprochant ainsi de 136, qui est l'indice appliqué par Merckling à l'huile de poisson.

Il est incontestable que, dans ces conditions, les réactions spéciales à chacune des huiles végétales étrangères ont seules une valeur réelle.

#### BIBLIOGRAPHIE

Traité de Microbiologie; par M. E. Duclaux (1). — Ce livre est le tome I<sup>er</sup> d'un ouvrage qui comprendra trois volumes. Il a pour titre : Microbiologie générale.

Le tome II comprendra l'étude des diastases, des toxines et des virus, puis viendront, la fermentation alcoolique et les autres fermentations.

Ce tome I or comprend quarante chapitres.

Après avoir fait l'historique des actions de fermentation et des différentes interprétations données à ces phénomènes depuis l'antiquité, l'auteur développe les travaux et la théorie de Pasteur.

Ce livre constitue une étude philosophique de la microbiologie qui, à peine née, possède déjà un nombre immense de matériaux, disséminés dans un grand nombre de publications et de revues, et dont les conclusions sont souvent différentes.

M. Duclaux, avec la compétence qu'on lui connaît, avec l'habileté d'analyste qu'il possède, les a réunis, étudiés; il a fait un choix judicieux des expériences et

<sup>(1)</sup> Masson et Co, éditeurs, 1898; 1 vol. in-80, 632 pages.

des faits observés, et il les relie par des conceptions théoriques.

La morphologie et l'étude des microbes y forment un important chapitre.

Les méthodes de cultures et de coloration, l'étude et le choix des milieux font l'objet de détails théoriques et pratiques exposés avec la plus grande clarté.

La structure des microbes, leur nutrition, les variations physiologiques, les changements sous l'influence des milieux, la vie aérobie et anaréobie, font l'objet de plusieurs chapitres où sont exposées les théories de la nutrition des microorganismes, et où l'auteur montre séparément et distinctement toutes ces influences, nous mettant ainsi en garde contre les causes d'erreur toujours si nombreuses en bactériologie, et les conclusions variables qu'on en a tirées.

L'action des agents physiques, chaleur, lumière, électricité, tant au point de vue de leur activité vitale que des modifications exercées sur les produits de leur nutrition, est détaillée et discutée dans les chapitres XVI à XXIV, qui sont très documentés. Puis, vient l'étude microbienne du sol, suivie de la distribution des microbes dans le sol, l'air et les eaux.

Les derniers chapitres, qui traitent de l'épuration des eaux d'égout, de la purification des eaux potables, renferment des données scientifiques importantes pour l'hygiène.

L'auteur consacre le dernier chapitre à des conclusions générales très abrégées qui portent sur les points suivants: marche des idées dans le domaine de la fermentation, de la pathologie, réaction contre l'idée de spécificité et de constance de l'action microbienne, notion d'espèce, acclimatation, accoutumance, hygiène microbienne, hygiène individuelle, hygiène sociale.

Quand nous aurons dit qu'à la suite de chaque chapitre on trouve une notice bibliographique de tous les travaux se rapportant à ce sujet, il sera inutile d'ajouter que ce livre se recommande aux savants par le nombre considérable de renseignements qu'ils peuvent y puiser. aux débutants par les détails pratiques des manipulations; à tous par les théories énoncées, par l'enchainement des faits exposés, enchaînement qui rend ce livre très intéressant.

Comptes rendus de l'Académie des sciences (27 décembre 1897).

— A. Haller et A. Guyot: Sur le vert phtalique, 1153. — G. Baugé: Carbonate double de souds et de protoxyde de chrome. — Wyrouboff et A. Verneuil: Poids atomiques du Cérium. — Cazeneuve et Moreau: Diuréthanes aromatiques de la pipérazine. — L. Bauveault: Sur l'acélylfurfuranc. — G. André: Distillation d'un mélange de pyridine avec les acides propionique, acétique et formique.

- 3 janvier 1898. A. Béhal : Sur une nouvelle cétone cyclique, la méthyleyclohexénone.
- 17 janvier 1898. Th. Schlæsing fils: Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes. A. Job: Sur de nouveaux composés des métaux de la cérite. De Forcrand: Sur l'aldéhydate d'ammoniaque. Sur l'oxydation des ammoniaques composées par les ferments du sol.

## VARIÉTÉS

Académie des sciençes : Prix pour 1897. — Cette académie a décerné, dans la séance du 10 janvier 1898, les prix suivants :

Prix La Caze. — M. Sabatier: Ses travaux et notamment son travail, en commun avec M. Senderens, les métaux nitrés.

Prix Jecker : M. Haller.

Prix Montagne (rapport de M. Guignard). — M. Bourquelot: Longue et importante série de travaux sur la physiologie des Champignons. Par la nature de ses travaux antérieurs, par ses connaissances en chimie et en mycologie, M. Bourquelot, dit le rapporteur, était bien préparé pour aborder ces questions délicates; on peut dire qu'il les a traitées avec une remarquable habileté.

Prix Godard: MM. Beauregard et Boulard pour leurs recherches sur les organes génilo-urinaires des Cétacés.

Prix Cahours: MM. Lebeau, Hébert, Tassilly Thomas.

Prix Saintour : M. G. André.

Distinctions honorifiques. — Légion d'honneur. — A l'occasion du 1<sup>st</sup> janvier, a été nommé Chevalier dans l'ordre de Légion d'honneur : M. Congoulat, pharmacien colonial.

Officier du mérite agricole. — M. Croutelle, pharmacien à Mantes.

# SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

#### Séance annuelle du 5 janvier 1898.

Allocution de M. Bourquelot, président.

Messieurs et chers collègues,

Dans ces temps derniers, on a dit beaucoup de mal du stage pharmaceutique.

Pour ma part, aujourd'hui surtout, je ne puis en dire que du bien. C'est pendant mon stage, en effet, à la pharmacie de « La Truie qui file », à Sedan, il y a de cela vingt-six ans, que j'ai entendu parler pour la première fois de la Société de Pharmacie de Paris. Loret, mon premier maître, était un de vos correspondants nationaux. Fier de son titre, il rappelait volontiers les travaux qui lui avaient valu vos suffrages. S'intéressant à vos discussions, il en faisait souvent le sujet de nos entretiens et, le soir, quand la clientèle nous laissait quelque loisir, c'était pour lui un plaisir de me dépeindre, en de courtes biographies, les maîtres qu'il avait connus à Paris.

Les débuts du stagiaire sont pénibles; les premières tâches qu'on lui confie lui paraissent bien étrangères à la science, et, parfois, comparant en lui-même sa situation à celle des camarades qu'il vient de quitter, qui sont devenus d'élégants élèves de nos grandes écoles ou de gais étudiants, il se prend à regretter qu'on lui ait fait embrasser une profession en apparence si dépourvue de prestige.

Aussi, étais-je heureux d'apprendre, dans ces conversations répétées, les noms des maîtres qui, par leurs recherches et leurs découvertes, en rehaussaient l'éclat.

C'est ainsi que Loret, insensiblement, faisait pénétrer dans l'âme de ses élèves des sentiments élevés de solidarité professionnelle.

Quand le stage n'aurait d'autre résultat que d'entre-

tenir cette solidarité, — et il n'y a pas de solidarité sans dignité, sans honnéteté professionnelle, — cela seul devrait empêcher d'y toucher. Ce sont là des qualités qui ne s'acquièrent pas, qui ne peuvent s'acquérir sur les bancs de l'École où les relations ne sont ni assez fréquentes, ni assez étroites entre les maîtres et les élèves.

Mes chers collègues, à l'époque où un modeste praticien m'initiait aux minutieuses opérations de la pharmacie, j'ai fait, comme tous les jeunes gens, des rêves de fortune. Je crois bien que je ne pensais qu'à devenir un bon pharmacien comme mon maître; à cela se bornait mon ambition. Peut-être cependant ai-je rêvé que comme lui aussi, je pourrais, un jour, être un de vos correspondants nationaux. La réalité a dépassé tous mes rêves. Dix ans après, vous m'acceptiez dans votre compagnie; un peu plus tard je devenais secrétaire annuel, puis secrétaire général adjoint, et voici que vous m'avez jugé digne de diriger vos travaux.

C'est un grand honneur que vous m'avez fait; il n'en est pas qui m'ait touché davantage et je vous remercie du fond du cœur.

Mais je ne dois pas oublier que la tâche de votre président est délicate à remplir; elle le sera particulièrement cette année, puisque nous aurons à nous occuper de la revision de la Pharmacopée.

Rompant avec des errements anciens, la Commission du Codex a, comme vous le savez, réclamé le concours de toutes les Sociétés de Pharmacie de France. C'est là, à mon avis, une résolution excellente. Pour qui se rend compte de la somme de travail que demande la revision d'une Pharmacopée, il est clair que la Commission. à elle seule, ne peut tout faire.

Il est question d'ajouter à la description de chaque médicament un mode d'essai qui permette au pharmacien de se rendre compte en quelques instants de la valeur de ce médicament quand il l'achète. Il faudra, le plus souvent, créer ce mode d'essai; il faudra, en tous cas, contrôler ceux qu'on a proposés jusqu'ici. C'est dans cet ordre d'idées que les praticiens pourront être utiles à la Commission du Codex et, par cela même, à leur profession.

Mes chers collègues, j'ai conservé mes impressions de stagiaire. Je persiste à penser que tout pharmacien, par ses observations de chaque jour, peut contribuer au progrès des sciences pharmaceutiques, et je suis convaincu que la contribution que vous apporterez à la revision de notre Pharmacopée sera digne de la Société de Pharmacie de Paris.

Rapport sur les thèses présentées à la Société de pharmacie, section des sciences naturelles, par une commission composée de MM. Collin, Viron et Ferd. Vigier, rapporteur.

Dans la dernière séance de la Société de pharmacie, notre collègue, M. Moureu, constatait avec inquiétude le nombre toujours décroissant des thèses de chimie soumises à notre appréciation. La commission chargée d'examiner les thèses présentées dans la section des sciences naturelles n'a pas été plus favorisée, aussi partage-t-elle les mêmes appréhensions et entrevoit-elle la disparition de ces travaux inauguraux dont quelques-uns soutenus dans cette École ont été des œuvres remarquables et beaucoup d'autres des monographies intéressantes qu'on consulte toujours avec profit.

Une seule thèse nous a été présentée qui a pour titre : Les Acanthacées médicinales et pour auteur M. Georges Dethan.

Les Acanthacees sont des plantes peut-être plus connues des architectes et des jardiniers que des pharmacologistes. Les contours festonnés et gracieux de quelques espèces se retrouvent sur le couronnement des colonnes si élégantes de l'ordre Corinthien. — Dans les jardins botaniques, elles figurent presque toujours parmi les plantes ornementales. — Quant aux espèces médicinales, elles sont relativement peu nombreuses; elles n'en ont pas de propriétés qui leur soient communes et celles qui sont particulières à quelques espèces sont peu remarquables. L'importance scientifique de cette famille ne s'est révélée que depuis qu'on a complété l'étude morphologique des plantes par l'examen de leurs caractères anatomiques. C'est alors que nous avons vu apparaître les observations intéressantes publiées sur cette famille par MM. Radlkofer, Lindau, Vesque, Hérail, Hobein, Chodat et Roulet.

Proposée en 1895 pour le concours du prix Ménier, l'étude des Acanthacées médicinales fut traitée avec succès par M. Dethan, qui a complété son premier mémoire par des observations nombreuses: aussi, son travail nous montre-il toutes les ressources qu'un observateur judicieux et méthodique peut tirer de l'étude d'une famille qui occupe un des rangs les plus obscurs de la matière médicale.

Ce travail est divisé en deux parties.

Dans la première partie, l'auteur, après un court aperçu sur la distribution géographique des Acanthacées, décrit les caractères morphologiques. Il reproduit les observations si intéressantes publiées par M. Radlkofer et par M. Lindau sur le pollen des Acanthacées. Aucune famille n'offre, en effet, aussi grande variété dans la configuration des grains de pollen. Certaines formes sont même tellement caractéristiques que ces deux auteurs ont basé leur système de classification sur la structure du pollen. L'extrême variété et l'élégance que ses grains présentent dans leur forme, la disposition de leurs plis et de leurs pores font de leur comparaison un très curieux sujet d'observation microscopique.

Après avoir exposé les analogies qui rapprochent les Acanthacées des Scrofularinées, des Bignoniacées et des Solanées, M. Dethan s'occupe de leur structure anatomique. Il examine successivement leurs caractères positifs et négatifs et insiste particulièrement sur ceux, qui, eu égard à leur constance, peuvent servir à établir la caractéristique anatomique des plantes de cette famille.

Utilisant les données si précieuses et la méthode indiquée par M. Vesque pour établir cette détermination, il porte surtout ses recherches sur la structure des feuilles, qui, de tous les organes des plantes, sont les plus riches en caractères atanomiques de première importance. Parmi les particularités les plus constantes que présentent ces organes dans les Acanthacées, il relève une disposition toute spéciale et tout à fait caractéristique de l'appareil stomatique, la présence de poils glanduleux, sessiles et stipités, de poils tecteurs variés, jamais plurisériés; l'existence d'un collenchyme de formes variées et l'absence d'organes sécréteurs internes. Il insiste aussi sur la présence dans les Acanthacées de deux particularités anatomiques qui, quoique moins constantes que les autres, paraissent appelées à jouer un rôle important dans la classification des diverses espèces de cette famille; je veux parler des Cystolithes si curieux dont M. Hobein a fait une étude spéciale et des raphidines, productions spéciales observées par MM. Vesque, Chodet et Roulet et dont le mode de développement n'est pas encore bien connu.

Après avoir exposé les anomalies de structure des Acanthacées et les opinions émises sur leur origine par MM. Vesque et Hérail, M. Dethan reproduit les classifications les plus modernes et les plus généralement adoptées, puis il aborde, avec la deuxième partie de son travail, qui en est la partie vraiment originale, l'étude des Acanthacées médicinales.

Les espèces officinales de cette famille n'étant représentées en Europe que par l'Acanthus mollis, la branche ursine de nos ancêtres qui est un médicament populaire sur le littoral méditerranéen, M. Dethan a dù emprunter les éléments de son mémoire à la flore des régions tropicales et surtout à celle de l'Inde où les Acanthacées sont communément employées. A la description des espèces qui figuraient dans les riches collections de l'École de pharmacie, il a joint celle de plusieurs autres espèces qu'il a pu se procurer dans les collections étrangères

soit dans leur pays d'origine. A côté de quelques drogues telles que l'Andrographis paniculata, l'Hygrophila spinosa, l'Adhaloda vasica qui ont été l'objet de recherches chimiques publiées dans les journaux de pharmacie francais ou étrangers, il en décrit beaucoup d'autres qui sont moins connues de nous, quoiqu'elles soient d'un usage journalier dans les pays d'origine tropicaux, il s'est attaché autant que possible à recueillir et à examiner des plantes appartenant à des genres différents. Chacune des espèces décrites a été l'objet d'un examen microscopique approfondi, qui, chaque fois que la chose a été possible, a été étendu à tous les organes de la plante; les diverses particularités observées ont été reproduites avec un certain art par l'auteur lui-même sur un grand nombre de planches dont nous avons pu constater la parfaite exactitude.

Sans doute, l'importance de ce travail se serait notablement accrue si son auteur avait pu, comme M. Pozzi l'a fait pour l'Andrographis paniculata, établir la localisation du principe actif dans les espèces le plus communément employées. M. Dethan nous objectera probablement que la composition chimique de ces drogues n'est pas mieux définie que leurs propriétés physiologiques.

Quoiqu'il en soit, en réunissant et en classant méthodiquement tous les travaux publiés sur les Acanthacées aussi bien en France qu'à l'étranger, en complétant ces travaux par les longues recherches personnelles et une bibliographie aussi complète que possible, M. Dethan a produit une monographie intéressante de cette famille qui est à peine mentionnée dans les traités de matière médicale. Ce travail n'intéresse pas seulement le pharmacologiste, il se recommande encore par le grand nombre et l'exactitude des observations microscopiques qui y sont consignées. Ces observations constituent autant de matériaux nouveaux introduits dans le domaine de l'anatomie comparée des végétaux, cette science qui eut pour principal initiateur un des anciens directeurs de cette École, M. Chatin, et dont on apprécie tous les jours de plus en plus l'utilité pour la classifica tion des plantes. — C'est à ce double titre que nous vous proposons de décerner une médaille d'or à M. Dethan, espérant que vous voudrez bien ratifier nos conclusions par votre vote.

La Société ayant adopté les conclusions du rapport de la commission, une médaille d'or est décernée à M. Georges Dethan.

Compte rendu des travaux de la Société de Pharmacie pendant l'année 1897; par M. E. GUINOCHET.

Mes chers collègues,

Suivant un usage déjà bien ancien, votre secrétaire a le devoir de retracer devant vous la vie de notre Société pendant l'année qui vient de s'écouler, en vous rappelant les travaux qui ont animé vos séances, ainsi que les faits d'ordre scientifique ou professionnel qui ont attiré votre attention.

M. Prunier nous a fait part de ces recherches sur deux corps pourtant déjà longuement étudiés, l'éther acétique et l'éther ordinaire, et il a su en tirer, ce qui ne saurait nous étonner, étant connues la persévérance et l'habileté de son expérimentation, ainsi que l'ingéniosité de ses aperçus, des connaissances nouvelles non moins intéressantes au point de vue pratique pour le pharmacien qu'au point de vue purement scientifique.

Il a examiné, devant nous, les conditions dans lesquelles il convient de se placer pour la préparation et l'essai de l'éther acétique. Après avoir rappelé le procédé du Codex et ceux qui servent au laboratoire et dans l'industrie, il nous a fait voir que, dans ces divers procédés, l'éther acétique prend naissance par suite de la réaction de l'acide acétique sur l'acide sulfovinique et sur l'éther neutre qui se forment simultanément au courant de l'opération. Il nous a annoncé de plus que cette préparation peut se réaliser très facilement, et avec un rendement théorique, en traitant à la température du bain-marie, le sulfovinate de soude sec par l'acide acétique cristallisable.

Afin d'élucider d'une façon plus complète qu'on ne l'avait fait jusqu'alors le mécanisme de la formation de l'éther ordinaire, M. Prunier a d'abord démontré que. dans la préparation de ce corps, outre la présence de l'acide sulfurique, de l'acide sulfovinique et de l'éther sulfurique neutre (sulfate diéthylique) dont on avait tenu exclusivement compte jusqu'à présent, il fallait faire entrer en ligne de compte la présence des acides sulfoniques et des dérivés sulfonés. Il a établi expérimentalement leur présence, soit en chauffant vers 140° de l'acide sulfovinique avec de l'acide sulfurique dilué de 3 à 4 molécules d'eau et un peu d'alcool, soit, et alors on obtient ces produits en plus grande abondance, en chauffant au-delà de 140° et surtout en opérant avec de l'acide sulfurique non dilué, ce qui est le cas de la préparation classique de l'éthylène; ou encore en les retrouvant en proportion considérable dans le liquide complexe connu sous le nom d'huile douce de vin, et dans les huiles qui ont servi à la rectification du produit brut. Pour caractériser les acides sulfoniques et les dérivés sulfonés en présence de l'acide sulfurique et des éthers sulfuriques mono et diéthyliques, on commence par éliminer au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique libre; puis, après ébullition prolongée en liqueur aqueuse et acide, pour décomposer l'acide sulfovinique et l'éther sulfurique neutre, on sature par l'eau de baryte. La liqueur filtrée retient les dérivés sulfonés. On évapore presqu'à sec et on attaque le résidu par le permanganate et l'acide nitrique qui oxydent les sulfonés et font passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, facile à reconnaître et à doser sous forme de sulfate de baryte.

La présence, en quantités plus ou moins grandes, des dérivés sulfonés dans les divers produits recueillis au courant de la préparation de l'éther ordinaire étant ainsi bien établie, il a semblé à M. Prunier qu'il fallait en tenir compte dans la théorie de la formation de l'éther.

On connaît la célèbre théorie de Williamson qui explique, par deux phases formant un cycle complet, la formation de l'éther; dans la première, 1 molécule d'acide sulfurique en réagissant sur 1 molécule d'alcool, donne 1 molécule d'acide sulfovinique et 4 molécules d'eau; dans la seconde, la molécule d'acide sulfovinique ainsi formée réagit sur 1 nouvelle molécule d'alcool, pour donner naissance à 1 molécule d'éther ordinaire et pour régénérer 1 molécule d'acide sulfurique. Cette théorie suppose d'abord qu'il ne se forme pas d'autres corps, et ensuite que l'acide sulfurique est constamment régénéré. Tout d'abord on sait, qu'en pratique, l'opération, loin de se continuer indéfiniment comme l'exigerait cette théorie, se limite d'elle-même. D'autre part, on peut opérer l'éthérification de l'alcool en l'absence d'acide sulfurique libre, par exemple en présence d'un excès de sulfovinate de baryte. Quant à l'eau qui prend naissance, ou elle passe à la distillation avec l'éther formé sans être arrêtée par l'acide sulfurique, ce qui est peu vraisemblable, ou alors celui-ci s'hydrate de plus en plus et ne peut plus des lors donner avec l'alcool d'acide sulfovinique. On peut résoudre cette dernière difficulté en remplaçant la théorie de Williamson par la suivante :

C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.SO<sup>2</sup>OH+C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH=H<sup>2</sup>O+C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.SO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O Acide' sulforinique. 1<sup>10</sup> molécule d'alcool. Éther sulfurique neutre.

puis

 $C^2H^5O.SO^2C^2H^5O$  +  $C^2H^5OH$  = Éther sulfurique neutre. 2° molécule d'alcool.

C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> + C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.SO<sup>2</sup>OH Ether ordinaire. Acide sulfovinique.

théorie dans laquelle l'acide sulfurique, n'apparaissant plus en nature, ne se trouve pas en présence de l'eau et par conséquent ne s'hydrate pas forcément, sauf la proportion qui résulte de l'action de l'eau sur l'acide sulfovinique, ce qui conduit progressivement à la limitation de l'opération.

L'interprétation des faits serait déjà plus satisfaisante; mais dans cet ordre d'idées, on ne tient pas compte des dérivés sulfonés. Ils existent pourtant en quantité notable.

On pourrait admettre le dédoublement, tout au moins partiel, de l'acide sulfovinique en alcool et acide sulfurique anhydre:

 $C^{2}H^{5}O.SO^{2}OH = C^{2}H^{5}OH + SO^{3}$ Acide sulfovinique. Alcool.

L'acide anhydre, en présence d'alcool, formerait de l'acide iséthionique par exemple, dont la stabilité est supérieure (16 cal.) à celle de l'acide sulfovinique (14 cal.), ou mieux encore, son éther éthylique neutre

### OH.CH<sup>2</sup>CH<sup>2</sup>SO<sup>2</sup>OC<sup>2</sup>H<sup>8</sup>, Iséthionate diéthylique.

puisque l'alcool est en excès. Celui-ci est un corps instable qui distille vers 120° et se dédouble à 140° en acide sulfureux et alcool, ce qui expliquerait le dégagement d'acide sulfureux constaté expérimentalement; on comprend aussi l'entraînement des produits sulfonés passant à la distillation.

D'autre part, l'éther iséthionique neutre, pris comme type de groupe, fournirait, en présence d'une molécule d'alcool, l'éther ordinaire avec régénération d'acide iséthionique (ou analogue):

OH.CH<sup>2</sup>CH<sup>2</sup>SO<sup>2</sup>OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup> + C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OH = Éther iséthionique neutre. Alcool.

C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> + OH.CH<sup>2</sup>CH<sup>2</sup>SO<sup>2</sup>OH Ether ordinaire. Acide iséthionique.

et le cycle des réactions serait de nouveau fermé.

En outre, l'existence d'un milieu réducteur, caractérisé expérimentalement par la présence de l'acide sulfureux, expliquerait au besoin la formation de dérivés de l'acide iséthionique tels que C³H³C²H³SO³OH (ou polyéthyléniques de même ordre).

Les différents dérivés sulfonés se formant pendant la préparation de l'éther n'ayant pas encore été isolés et caractérisés individuellement, l'acide iséthionique et ses dérivés ont été pris seulement comme types de groupe et à titre d'exemples. D'ailleurs cette interprétation reçoit une confirmation expérimentale directe de la fabrication, actuellement assez répandue à l'étranger, de l'éther ordinaire au moyen des acides sulfonés aromatiques, tels que l'acide benzène sulfonique C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>SO<sup>2</sup>OH qui, en présence d'alcool et à une température convenable, donne, en effet, de l'éther ordinaire.

Les considérations qui précédent rendent facilement compte de la limite imposée à l'opération.

En résume, dans la préparation usuelle, l'éther se dégage, en vertu de sa grande volatilité, du sein d'un milieu hétérogène instable et en perpétuelle transformation, mais la théorie de l'opération est plus complexe qu'on ne l'avait cru d'abord.

Au lieu de prendre comme base la régénération continuelle de l'acide sulfurique à l'état libre, il paraît préférable d'admettre que l'alcool, ajouté peu à peu, porte principalement son action sur les deux éthers sulfuriques, et surtout sur leurs produits de décomposition, les dérivés sulfonés, acides et neutres, qui constituent en grande partie les résidus et permettent d'expliquer l'ensemble des phénomènes connus.

M. Adrian nous fait communiquer par notre collègue M. Bougarel, une note sur la glycérophosphate de chaux qu'il a faite en collaboration avec M. Trillat. Ces Messieurs se sont d'abord livrés à l'examen d'un certain nombre d'échantillons de glycérophosphates de chaux du commerce; la solubilité, la réaction au tournesol et à l'hélianthine, la composition chimique variaient d'une facon notable.

En traitant par l'alcool absolu bouillant les sels du commerce, on leur enlève de la glycérine et de l'acide phosphorique en proportions variables avec les échantillons; la glycérine provenait surtout des glycérophosphates neutres au tournesol et l'acide phosphorique de ceux qui contenaient un excès d'acide glycérophosphorique libre, lequel a été dédoublé par l'alcool en glycérine et acide phosphorique.

Si l'on chauffe une solution aqueuse saturée à froid de

glycérophosphate de chaux, on constate qu'elle se trouble dès la température de 32°; ce trouble devient très abondant à 40° et la presque totalité du sel se dépose à l'ébullition. MM. Adrian et Trillat ont basé sur ces remarques un procédé de purification du sel : les analyses faites avant et après précipitation sur le même sel, leur ont montré qu'on pouvait obtenir ainsi un sel parfaitement pur et que, contrairement à l'opinion reçue, on pouvait chauffer à 100°, même pendant plusieurs heures, un glycérophosphate de chaux pur sans en altérer la composition chimique. Ils ont même réussi à obtenir du glycérophosphate de chaux cristallisé, qui n'a d'ailleurs qu'une existence temporaire, puisqu'il se transforme rapidement en poudre amorphe.

D'après eux, le glycérophosphate de chaux pur est un sel anhydre.

Ils ont déterminé sa solubilité dans l'eau qui serait. à 25° de 4,53 p. 100, chiffre un peu inférieur à ceux indiqués précédemment, ce qu'ils expliquent en disant que ce sont les petites quantités de glycérine et d'acide glycérophosphorique libre des sels impurs qui augmentent cette solubilité.

Enfin, ils donnent un nouveau mode de préparation du glycérophosphate de chaux, basé sur l'emploi du phosphate tribasique de chaux au lieu du carbonate de chaux pour saturer l'acide gycérophosphorique.

Ils nous font prévoir une nouvelle note concernant l'étude de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine, la composition de quelques glycérophosphates minéraux et organiques, et l'analyse de l'acide glycérophosphorique.

Ce sont là des sujets bien à l'ordre du jour, puisque nous recevions, dans notre séance de décembre, un travail de M. Astruc, interne des hôpitaux de Montpellier, sur les glycérophosphates, et que MM. Imbert, Astruc et Belugou viennent de publier dans les Comptes Rendus des séances de l'Académie des Sciences, des résultats très intéressants sur la neutralisation de l'acide glycérophosphorique par les bases, et sur la chaleur de cette neutra-

lisation; mais je ne puis insister, puisque ce travail ne nous a pas été présenté.

M. Petit qui s'était déjà occupé des alcaloïdes du jaborandi, a repris dernièrement cette étude et nous a fait part des nombreux et intéressants résultats qu'il a obtenus avec la collaboration de M. Polonowski. Ces messieurs ont isoléà l'état de pureté la pilocarpine et la pilocarpidine et ont même obtenu, pour la première fois, cette dernière sous forme cristallisée en gros prismes obliques transparents très hygrométriques, que nous avons été à même de voir. et ont pu différencier d'une façon certaine ces deux corpspar leurs propriétés physiques, entre autre par leur pouvoir rotatoire en solution aqueuse ( $\alpha_p = +106^{\circ}$  pour la pilocarpine et z<sub>p</sub> = + 50° pour la pilocarpidine, la concentration des solutions étant de 2 p. 100 et la température de 18%, et surtout par les nombreux sels dont ils ont comparé la composition, la forme cristalline, la solubilité et le pouvoir rotatoire. Leurs recherches ont porté surles sels suivants: nitrate, chlorhydrate, bromhydrate, sulfate, salicylate, picrate, chloroaurates, iodométhylate. En général, le pouvoir rotatoire des sels de pilocarpidine est beaucoup inférieur à celui des sels correspondants de pilocarpine.

Quant aux pouvoirs rotatoires de la pilocarpine et de la pilocarpidine, ils présentent, en dehors de leur valeur propre, d'autres caractères importants. Ces deux corps gardent leur pouvoir rotatoire spécifique dans tous leurs sels et ne paraissent pas être beaucoup influencés par la nature de l'acide auquel ils sont combinés, de sorte que, pour ces sels, la déviation n'est déterminée que par la quantité de base et est, par conséquent, à peu près inversement proportionnelle à leurs poids moléculaires; les carbonates et l'ammoniaque ne paraissent pas non plus modifier sensiblement leur pouvoir rotatoire.

Par contre, les alcalis fixes abaissent notablement, mais sans en changer le sens, le pouvoir rotatoire de la pilocarpine, tandis que celui de la pilocarpidine passe de + 50° à - 3°.

Ces modifications proviennent de ce que les alcalis

fixes forment avec la pilocarpine et la pilocarpidine des combinaisons par hydratation; ce sont les sels d'acides dont la pilocarpine et la pilocarpidine seraient les anhydrides, hypothèse déjà formulée par Hardy et Calmels.

MM. Petit et Polonowski ont réussi, après beaucoup d'essais infructueux, à isoler les acides pilocarpique et pilodarpidique, qui se présentent sous forme de masses sirupeuses prenant à la longue l'aspect de vernis; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine; ils présentent une réaction neutre à la phénolphtaléine et très alcaline au tournesol. Ils régénèrent peu à peu au contact de l'eau, mais instantanément à sec au contact d'un acide, la pilocarpine et la pilocarpidine.

L'acide pilocarpique, récemment préparé, a pour pouvoir rotatoire + 23°,8; l'acide pilocarpidique est légèrement lévogyre.

Les analyses des chlorhydrate, bromhydrate et des deux chloroaurates de chaque base donnent lieu de croire que la pilocarpine et la pilocrapidine seraient purement isomères, et non homologues, comme l'avaient admis Hardy et Calmels.

Un autre point très intéressant, touché par MM. Petit et Polonowski, est celui de savoir si la pilocarpidine existe dans la plante tout comme la pilocarpine et ne se forme pas par l'action de la chaleur sur ce dernier corps, pendant les manipulations, comme le pensaient Hardy et Calmels.

M. Petit et son collaborateur se fondent, pour affirmer la présence réelle de la pilocarpidine dans la plante, sur les considérations suivantes : 1° l'eau bouillante n'a qu'une action faible sur la pilocarpine; 2° même en évitant l'action de la chaleur, on obtient toujours une notable proportion de pilocarpidine; 3° en opérant dans les mêmes conditions, on obtient, avec des plantes différentes, un rendement en pilocarpidine qui varie de 5 à 75 p. 100; 4° les tiges donnent toujours plus de pilocarpidine que les feuilles de la même plante.

On sait que l'holocaine résulte de la combinaison par

déshydratation de la phénacétine et de la phénétidine. Ainsi qu'il était facile de le prévoir, la même réaction donne naissance à des composés analogues dans lesquels l'acide acétique de la phénacétine est remplacé par les acides butyrique, lactique, succinique, citrique, etc. M. Petit a attiré notre attention sur le dérivé butyrique qui constitue une base énergique, plus soluble que l'holocaïne et qui paraît douée de propriétés anesthésiques supérieures.

Dans un tout autre ordre d'idées, M. Petit, et cette fois en collaboration avec M. Terrat, nous a communiqué quelques recherches sur le ferment oxydant des réceptacles de l'artichaut. Le suc obtenu colore rapidement et fortement en bleu la teinture de gaïac, et perd cette propriété après ébullition. Il décompose le glycérophosphate de soude, en mettant en liberté le phosphate de soude, dont on peut suivre la formation au moyen de la mixture ammoniaco-magnésienne.

M. Bourquelot nous a fait une très intéressante communication sur l'origine de la coloration de certaines gommes. Ce travail n'est qu'un chapitre de tout un ensemble de recherches sur les ferments oxydants, domaine dans lequel notre collègue est passé maître. C'est, en particulier, la suite de ses notes sur la présence des ferments oxydants dans un certain nombre de substances médicamenteuses, qu'il a illustrées devant nous par une série d'expériences que nous n'avons pas oubliées.

On sait que, à côté de gommes, dites arabiques, qui sont presqu'incolores, il y a certaines sortes commerciales, par exemple, la gomme du Sénégal du haut du fleuve, qui renferment des morceaux de couleur plus ou moins foncée, des marrons, comme on les appelle; d'autres gommes, en particulier les gommes du Cap, de l'Inde, de l'Australie, du Brésil, et enfin les gommes de rosacées de nos pays, sont presqu'en totalité composées de morceaux dont la couleur varie du jaune brunâtre au brun foncé.

La gomme, avant de s'échapper au dehors, s'accumule

dans des lacunes placées au voisinage de la zone génératrice.

D'après Trécul, elle se montrerait au pourtour de ces lacunes sous forme de productions incolores, pouvant se colorer ensuite en jaune ou en brun.

On s'est demandé, depuis longtemps, comment se produisait cette coloration; mais personne jusqu'ici n'a donné du phénomène une explication satisfaisante. Celle que propose M. Bourquelot est basée : 1º sur ce que toutes les gomnies contiennent un ferment oxydant; 2º sur ce que la gomme, encore molle, ou ramollie par l'humidité, peut se charger, au contact des parties mortifiées de l'écorce qu'elle traverse, d'une faible proportion de substance astringente qui, sous l'influence du ferment oxydant, se colore en brun foncé et lui communique sa couleur. De là cette conséquence : toutes les fois que la gomme s'échappe en temps humide ou reste un certain temps dans les fissures de l'écorce exposée à l'humidité, le produit est coloré. On s'expliquerait ainsi que les gommes blanches, pauvres en morceaux colorés, viennent surtout des régions sèches, et les gommes colorées des régions humides.

Et M. Bourquelot fait la double preuve nécessaire. Il nous montre d'abord que toutes les gommes (ses expériences ont porté sur les gommes du Sénégal, de Khartoum lévogyres ou de Gézireh dextrogyres, du Cap, du Brésil, gommes de nos pays) renferment un ferment oxydant. Leurs solutions aqueuses, en effet, possèdent la propriété de colorer en bleu la teinture de gaïac; elles oxydent le pyrogallol, le gaïacol et l'acétylgaïacol, le crésol, le naphtol-a, la naphtylamine-a, la vératrylamine, etc.

D'autre part, on a déjà signalé la présence d'un peu de tannin dans certaines gommes foncées (gomme astringente de Geddah).

M. Bourquelot, en épuisant par l'alcool à 95° la poudre de gomme du Brésil, a obtenu un liquide se colorant en vert-noirâtre par addition de perchlorure de fer. Au contraire, et c'est là la contre-épreuve, lorsqu'on soumet des morceaux choisis de gomme blanche au même traitement, le liquide alcoolique que l'on obtient n'est pas coloré par le perchlorure de fer.

Il est donc démontré: 1° que toutes les gommes renferment un ferment oxydant; 2° que les gommes colorées renferment un tannin, tandis que les gommes incolores n'en renferment pas.

Il reste à établir que les gommes, en agissant sur des substances renfermant du tannin, oxydent celles-ci en les colorant. Pour cela, M. Bourquelot a mélangé des solutions de gommes avec des solutions très peu colorées d'extraits hydroalcoolique et alcoolique d'écorce de quinquina calisaya, extrait alcoolique de quinquina rouge, extrait aqueux de racine de bistorte, et dans tous les cas le mélange s'est peu à peu coloré en rouge brunâtre, tandis que des solutions de ces mêmes extraits, placées dans les mêmes conditions, mais non additionnées de gommes, ont conservé leur couleur pâle.

M. Léger a étudié l'action de l'hypobromite de sodium sur les phénols. Avec le phénol ordinaire, en opérant à froid et en laissant le contact se prolonger pendant deux jours, le réactif étant en excès, on obtient plusieurs corps bromés, parmi lesquels se trouve · le tétrabromure de carbone. Tous les phénols ne se comportent pas de même.

Ces recherches ont amené M. Léger à nous montrer une méthode sensible permettant de distinguer le naphtol-a du naphtol-b. On prépare d'abord une solution aqueuse saturée à froid de ces phénols, en en triturant avec soin un excès dans un mortier avec de l'eau et en filtrant. D'un autre côté, on fait de l'hypobromite de sodium en mélangeant 30<sup>cc</sup> de lessive de soude à 30°B. avec 100<sup>cc</sup> d'eau, puis 5<sup>cc</sup> de brome. Les solutions de phénols et l'hypobromite étant altérables, doivent être préparés récemment.

Dans un tube à essais, on verse 10<sup>cc</sup> de la solution aqueuse naphtol, puis 2 gouttes d'hypobromite.

Avec la solution saturée de naphtol-a, il se produit une coloration et même un précipité violet sale; la coloration se produit encore avec la solution précédente étendue de 9 volumes d'eau.

La solution saturée de naphtol-3 donne une coloration jaune qui, peu à peu, devient verdâtre, puis passe à la teinte feuille morte, pour redevenir jaune; mais si la solution est additionnée de 1 volume d'eau, la coloration disparaît par l'agitation.

Si donc on opère sur un naphtol-β souillé de naphtol-z, il suffira d'étendre de son volume d'eau la solution aqueuse saturée, d'y ajouter 2 gouttes d'hypobromite, et l'on obtiendra une coloration violette ou violet-rose; cette coloration est sensible même pour un mélange de 1 partie de naphtol-z dans 100 parties de naphtol-β.

M. Léger, qui a publié d'intéressantes recherches sur les aloïnes, nous a présenté des échantillons des produits qu'il a obtenus et nous a montré un certain nombre de réactions colorées permettant de guer facilement l'une de l'autre chacune des espèces d'aloïnes qu'il a préparées : barbaloïne, isobarbaloïne et nataloïne. La solution sulfurique de ces trois corps, exposée aux vapeurs de l'acide azotique fumant. prend une coloration verte, et par places bleuâtre: à l'extérieur, on observe une zone violacée. La réaction, qui est très sensible avec la nataloïne, l'est beaucoup moins avec l'isobarbaloïne et moins encore avec la barbaloïne. Si l'on étend d'eau, la liqueur devient violette dans le premier cas, et rouge cerise pâle dans les deux derniers. Si alors on ajoute un excès de lessive de soude, la nataloïne fournit une liqueur d'un vert pâle sale, tandis que l'isobarbaloïne donne une coloration rouge violet foncé et la barbaloïne une coloration rouge carmin foncé. Toutes ces réactions sont bien sensibles et peuvent être exécutées avec quelques milligrammes de matière.

En somme, M. Léger nous en a fait voir de toutes les couleurs.

(A suivre).

## TRAVAUX ORIGINAUX

Action de l'iode sur l'antipyrine. — Application au dosage de l'antipyrine et au dosage de l'iode; par M. J. Bougault.

M. Manseau (1) a étudié l'action de l'iode en solution aqueuse dans l'iodure de potassium sur l'antipyrine. Il a reconnu que lorsqu'on ajoutait goutte à goutte une solution N/10 d'iode à une solution aqueuse d'antipyrine, les premières gouttes ajoutées étaient absorbées, l'iode devenant insensible à l'empois d'amidon. Cette absorption est faible; d'après l'auteur, 1<sup>57</sup> d'antipyrine absorbe dans ces conditions, et à la température de 40° environ, 0.08636 d'iode. M. Manseau propose d'utiliser ces données à l'essai approché de l'antipyrine.

Si, au lieu d'opérer en solution aqueuse, on opère, comme je l'ai fait, en solution alcoolique et en présence de sublimé, on constate une absorption d'iode beaucoup plus considérable. La réaction est de plus instantanée et quantitative.

J'ai fait un certain nombre d'essais dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles se produisait cette absorption, et je suis arrivé à cette conclusion que la réaction qui se passe en solution alcoolique entre les corps: iode, sublimé et antipyrine, est telle qu'à une molécule d'antipyrine employée correspond très exactement une absorption d'une molécule d'iode; les proportions de sublimé pouvant varier dans d'assez grandes limites sans changer les résultats.

A 1st d'antipyrine correspond donc une absorption de 1st, 351 d'iode.

Dosage de l'antipyrine. — En me basant sur ces faits.

<sup>(1)</sup> Buil. de la Soc. Pharm. de Bordeaux, 1889, p. 148.

je propose un dosage de l'antipyrine que l'on peut effectuer comme suit :

Solutions à employer:

| Iode chimiquement pur | • |
|-----------------------|---|
| Bichlorure de mercure |   |
| Antipyrine            |   |

A 20<sup>cc</sup> de la solution d'antipyrine, on ajoute 20<sup>cc</sup> de la solution de bichlorure de mercure, puis, goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée, la solution d'iode jusqu'à apparition d'une faible coloration jaune persistante indiquant la présence d'un excès d'iode. La réaction est instantanée et le dosage s'effectue aussi rapidement que le dosage de l'iode par l'hyposulfite de sodium.

D'après le titre des solutions employées, on voit que les solutions d'iode et d'antipyrine se correspondent exactement, et que, par conséquent, si l'antipyrine à essayer est pure, il faudra employer 20<sup>ce</sup> de la solution d'iode pour atteindre le terme de la réaction; dans tous les cas, le nombre de centimètres cubes employés, multiplié par 5, donnera le nombre de grammes pour 100 d'antipyrine pure contenue dans l'échantillon analysé.

Dosage de l'iode. — On comprend sans peine qu'on peut, inversement, avec de l'antipyrine pure, doser la quantité d'iode pur contenu dans un iode quelconque. Or, l'antipyrine est un produit qu'il est facile de se procurer pur dans le commerce, ou que l'on peut purifier soi-même très facilement, grâce à sa solubilité particulière dans des dissolvants variés; il n'y a donc aucune difficulté à l'employer pour l'essai de l'iode.

Le dosage ne se fait pas différemment de celui de l'antipyrine.

Il présente sur le dosage habituel par l'hyposulfite l'avantage que la solution titrée d'antipyrine peut être obtenue instantanément par une simple pesée et jouit d'une conservation indéfinie, tandis qu'on sait que l'hyposulfite de sodium est difficile à obtenir pur et sec et que ses solutions s'altèrent lentement, surtout à la lumière.

L'ordre dans lequel on opère le mélange des solutions n'a pas d'influence sur le résultat. On peut, par exemple, tout aussi bien, mélanger d'abord la solution d'iode à la solution de sublimé et ajouter la solution d'antipyrine à l'aide de la burette graduée. Le terme de la réaction est indiqué ici par la décoloration complète de la liqueur.

Voici quelques résultats obtenus par la méthode décrite ci-dessus :

Solution d'iode pur contenant 2º,547 Trouvé : 2º,550
-- -- 3º,035 -- 3º,034

J'ai réussi à isoler le composé iodé de l'antipyrine qui se forme dans cette réaction; je donnerai dans une note suivante sa composition et ses propriétés.

Sur le dosage des phosphoglycérates; par MM. Adrian et Trillat (1).

Dans un précédent travail, concernant spécialement l'étude du glycérophosphate de chaux, nous avions signalé les réactions des indicateurs, notamment celle de l'héliantine, vis-à-vis les glycérophosphates, et nous avions réservé pour un publication ultérieure l'emploi de ces indicateurs pour le dosage des glycérophosphates (2).

Dans la présente note, nous donnerons d'abord les résultats que nous ont fournis les indicateurs pour le dosage de ces sels; nous donnerons ensuite ceux auxquels nous sommes arrivés, soit par l'étude de l'acide

<sup>(1)</sup> Société de pharmacie, séance de février.

<sup>(2)</sup> Depuis cette date, des notes de MM. Imbert, Astruc et Fallière ont été publiées sur le dosage des phosphoglycérates de chaux et de l'acide phosphoglycérique par l'emploi de l'héliantine; ainsi qu'on le verra plus loin, nous ne croyons pas que, dans l'état actuel de nos connaissances sur l'acide phosphoglycérique, on puisse fonder une méthode rigoureuse et certaine du dosage de ce corps à l'état libre, étant donné son peu de stabilité.

phosphoglycérique, soit par l'étude de la réaction de la glycérine sur l'acide phosphorique.

Dosage volumétrique des phosphoglycérates. — Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique de titre connu à une dissolution aqueuse et froide d'un phosphoglycérate neutre alcalino-terreux, en se servant de l'héliantine comme indicateur, on remarque que le virage apparaît des qu'on a ajouté une demie molécule d'acide pour une molécule de sel neutre. Ce fait indique que l'acide sulfurique transforme le phosphoglycérate neutre en sel acide et que ce dernier n'est plus décomposé par l'acide sulfurique au moins à froid. La réaction est donc la suivante:

$$2 \text{PhO} \stackrel{\text{O}}{>} \text{Ca} + \text{H}^{2} \text{SO}^{4}$$

$$= \text{Ca} \stackrel{\text{O.PhO.OH.O.C}^{2} \text{H}^{2} (\text{OH})^{2}}{\text{O.PhO.OH.OC}^{2} \text{H}^{2} (\text{OH})^{2}} + \text{CaSO}^{4}$$

On peut déduire de là un procédé rapide de dosage des phosphoglycérates neutres à condition que ceux-ci ne renferment ni phosphoglycérates acides ni phosphates, ce dont on peut s'assurer par un examen préalable.

1° exemple. — 0°,2364 de phosphoglycérate de chaux séché à 130° et répondant à la formule :

ont été dissous dans 300<sup>∞</sup> d'eau froide. Après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution d'héliantine, on a titré au moyen d'une solution d'acide sulfurique jusqu'au virage rouge. Il a fallu 0<sup>∞</sup>,9 d'acide sulfurique au titre de 1<sup>40</sup>,16 par litre, ce qui correspond à : Phosphoglycérate de chaux,0<sup>47</sup>,238. Théorie, 0<sup>47</sup>,2364.

2º exemple. — On a dissout 1sr,4596 de sel de baryum répondant à la formule :

$$PhO \stackrel{O^{a}Ba}{\longleftarrow} + H^{a}O$$

dans 300° d'eau et on a ajouté de l'acide sulfurique titré jusqu'à acidité à l'héliantine. Il a fallu 4°,2 d'acide à 1°4,05 par litre; ce qui correspond à : Phosphoglycérate de Ba, 1°,4332. Théorie, 1°,4596.

Mode opératoire. — Les exemples précédents permettent d'adopter le procédé suivant pour titrer les phosphoglycérates neutres en l'absence de phosphates.

On dissout 1st environ du produit à analyser dans 400cc d'eau à froid. Après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution d'héliantine, on titre au moyen de l'acide sulfurique normal, jusqu'à apparition du virage acide.

Si n représente le nombre de centimètres cubes employés, M le poids moléculaire du sel, P son poids effectif, on aura, pour 100, la richesse du produit par l'équation suivanté:

$$X = \frac{n}{1.000} \times M \times \frac{100}{P} = \frac{n M}{P.10}$$
.
(A suivre).

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné; par M. Fernand Telle, chimiste ou laboratoire municipal de Reims.

La méthode imaginée par Wildenstein consiste à précipiter l'acide sulfurique par un excès d'une solution titrée de chlorure de baryum; puis cet excès de baryte est dosé à l'aide d'une solution équivalente de chromate neutre de potasse; la fin de l'opération est indiquée par la teinte jaune que conserve la liqueur, après le dépôt du précipité.

Une modification de ce procédé consiste à ajouter un excès de chromate, et à l'évaluer en mesurant la quantité de solution nécessaire, pour produire une teinte d'égale intensité, dans le même volume d'eau.

On a donne depuis des methodes remplaçant ce dosage colorimétrique par un dosage chimique. Quelques auteurs emploient les sels ferreux : M. Windisch, l'oxydation de l'acide arsénieux par le chromate et titrage, par l'iode, de l'acide arsénieux non oxydé (1).

Nous proposons de doser l'excès de chromate en titrant, par l'hyposulfite, l'iode qu'il est susceptible de déplacer, en solution chlorhydrique.

Nous employons deux liqueurs titrées équivalentes de chlorure de baryum et de dichromate de potasse non neutralisé (2).

Nous précipitons l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum en liqueur acidulée par HCl. L'excès de baryte est précipité par la solution de dichromate de potasse en liqueur légèrement alcaline, enfin, l'excès de ce chromate est dosé par l'iode déplacé et l'hyposulfite.

La précipitation de l'excès de baryte par le chromate se fait suivant la formule :

$$2 \text{BaCl}^2 2 \text{H}^2 \text{O} + \text{Cr}^2 \text{O}^7 \text{K}^2 + 2 \text{AzH}^4 \text{OH} = 2 \text{Cr} \text{O}^4 \text{Ba} + 2 \times 244$$
  $294,34$ 

$$2KCl + 2AzH^{\bullet}Cl + 3H^{\bullet}O$$

La mise en liberté et le titrage de l'iode suivant la formule :

$$294,34$$
  $6 \times 127$   
 $K^{2}Cr^{2}O^{7} + 6KI + 14HCl = 6I + Cr^{2}Cl^{6} + 8KCl + 7H^{2}O$   
et

$$6 \text{Na}^2 \text{S}^2 0^3 5 \text{H}^2 \text{O} + 6 \text{I} = 6 \text{NaI} + 3 \text{S}^4 \text{O}^6 \text{Na}^2$$
  
 $6 \times 248$   $6 \times 127$ 

On voit d'après ces formules que 294,34 de  $K^{\circ}Cr^{\circ}O^{\circ}$  mettent en liberté  $6 \times 127$  d'iode et cet iode est absorbé par  $6 \times 248$  d'hyposulfite. Ce poids  $6 \times 248$  d'hyposulfite correspond donc à 294,34 de bichromate et par conséquent à  $2 \times 244$  de chlorure de baryum.

<sup>(1)</sup> MM. Marboutin et Molinié ont fait paraître une modification de cette méthode consistant en l'emploi de liqueurs de BaCl<sup>2</sup> et de CrO<sup>4</sup>K<sup>2</sup> non équivalentes. Bull. Soc Chim., 20 novembre 1897, p. 953.

<sup>(2)</sup> Nous ne neutralisons pas cette solution, comme certains auteurs l'indiquent, l'excès d'ammoniaque qu'on lui ajoute se prétant à la carbonatation. Cela est d'ailleurs inutile, puisque la précipitation de la baryte se fait en liqueur légèrement alcaline.

Nous préparons des solutions contenant 1/40 des poids indiqués dans les formules précédentes, soit donc :

- A. Solution de chlorure de baryum pur cristallisé et non effleuri renfermant 12<sup>gr</sup>,20 de ce sel par litre. Cette solution est déci-normale et correspond à 4<sup>gr</sup> d'SO<sup>3</sup> par litre.
- B. Solution de dichromate de potassium renfermant 7<sup>gr</sup>,358 de sel cristallisé pur par litre. Cette solution est équivalente, volume à volume, à celle de chlorure de baryum:
- C. Solution d'hyposulfite de soude contenant 38<sup>gr</sup> de ce sel par litre. Cette solution doit être titrée à l'aide de la solution B.
- D. Solution d'iodure de potassium pur à 10 p. 100. Titrage de la solution d'hyposulfite de soude. — Dans un vase à titrage jaugé à environ 100cc on laisse écouler 10cc de la solution B, on ajoute 5cc d'iodure de potassium, de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis un excès d'acide chlorhydrique; l'iode est déplacé et colore la liqueur en brun rouge. On verse aussitôt dans la liqueur, la solution d'hyposulfite à titrer, à l'aide d'une burette graduée jusqu'à ce que la teinte ait passé du brun au jaune. On ajoute alors de l'eau amidonnée. Vers la fin de la réaction la teinte du liquide devient bleu pur. On ajoute alors avec précaution la solution d'hyposulfite jusqu'à ce que cette teinte disparaisse, pour laisser au liquide une teinte verte très pâle, presque incolore, produite par le chlorure de chrome. Le virage est très net, une seule goutte d'hyposulfite suffit à le produire. Supposons, pour fixer les idées, que l'on a employé 10cc,2 de solution d'hyposulfite pour produire ce virage, on saura

alors que 1<sup>cc</sup> d'hyposulfite correspond à  $\frac{10}{10,2} = 0^{cc},98$  de solution de chromate.

Nous ramènerons toujours le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employé, au volume correspondant de chromate ou de chlorure de baryum, à cause du titre variable de l'hyposulfite.

On fera bien aussi de s'assurer que les liqueurs sont équivalentes et voici comment on s'en assurera :

5<sup>cc</sup> de la solution A seront mis dans un ballon gradué de 110<sup>cc</sup>, on ajoutera un peu d'ammoniaque exempte de carbonate (1), puis 10<sup>cc</sup> de solution B et de l'eau jusqu'à moitié du ballon. On fera bouillir et complétera à 110<sup>cc</sup> après refroidissement; on filtrera et, de la liqueur filtrée, qui doit être bien limpide, on prendra 100<sup>cc</sup> auxquels on ajoutera 5<sup>cc</sup> de KI à 10 p. 100, un excès d'HCl et de l'hyposulfite avec la burette graduée comme on l'a fait précédemment. On ajoutera 1/10 au résultat trouvé puisqu'on n'a opèré que sur 100<sup>cc</sup>, le volume total étant de 110<sup>cc</sup>. On doit obtenir un nombre de centimètres cubes d'hyposulfite correspondant à 5<sup>cc</sup> de solution de dichromate.

Dosage de l'acide sulfurique dans les eaux. — On évapore avec précaution 500<sup>cc</sup> d'eau, acidulés par 4 à 5<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'environ 10<sup>cc</sup> de liquide. On transvase dans un ballon gradué de 110<sup>cc</sup>, on lave à plusieurs reprises avec le moins d'eau possible, on ajoute 10<sup>cc</sup> de solution A et on fait bouillir.

On alcalinise ensuite légèrement par l'ammoniaque non carbonatée; on ajoute 100° de solution B, on fait de nouveau bouillir et on complète à 110°, après refroidissement sous un filet d'eau. On filtre sur un papier à grain serré (2) et on prélève 100° du filtratum qui, versés dans un vase à titrage sont additionnés de 5° de solution d'iodure, acidulés par HCl et titrés, par l'hyposulfite, de la façon exposée plus haut.

On ajoute 1/10 au chiffre trouvé pour la même raison que précédemment et on a, par un simple calcul, le volume correspondant de dichromate, qui lui-même équivaut à un volume égal de chlorure de baryum précipité par les sulfates. En multipliant ce dernier nombre

<sup>(1)</sup> Pour cela, on ajoute à l'ammoniaque à employer un peu de chlorure de calcium pur, on filtre et on conserve dans un flacon bien bouché.

<sup>(2)</sup> Le liquide filtre facilement très limpide.

de centimètres cubes par 8 (1) on aura le poids en milligrammes d'anhydride sulfurique contenu dans un litre de l'eau essayée.

Remarques. — Si l'eau à essayer contient une forte proportion de matières organiques, on y ajoutera, quand le volume sera réduit à 50 ou 60<sup>cc</sup>, une pincée de chlorate de potasse pur qui au contact de l'acide chlorhydrique dégagera du chlore qui détruira ces matières organiques. Il faudra évidemment chasser complètement ce chlore par ébullition, et s'assurer que les vapeurs ne colorent plus le papier iodure amidonné; car le chlore restant déplacerait plus tard l'iode de l'iodure de potassium et fausserait le résultat.

10<sup>cc</sup> de la solution de BaCl<sup>2</sup> sont suffisants pour précipiter tout l'acide sulfurique d'une eau en contenant moins de 80<sup>mgr</sup> par litre. Si le degré hydrotimétrique était élevé, on ferait bien de s'assurer que le volume de solution A employé est suffisant et dans le cas contraire employer 20<sup>cc</sup> de cette solution, autant de solution B et 10<sup>cc</sup> de KI dans la pratique du procédé.

On pourrait encore n'opérer que sur 250<sup>ce</sup> d'eau et, dans ce cas, multiplier le volume trouvé par 16.

De même, si l'eau était très pauvre en sulfates, on opérerait sur 1 litre et le volume serait multiplié par 4 pour avoir le poids en milligrammes d'SO<sup>3</sup>.

Évaluation du plâtrage des vins. — Les cendres provenant de l'incinération de l'extrait du vin sont dissoutes dans un peu d'HCl pur.

On évapore l'excès d'acide au bain-marie, on reprend par l'eau, et on transvase la solution et les lavages de la capsule de platine dans un ballon de 110<sup>ce</sup>, on ajoute 10<sup>ce</sup> de solution de chlorure de baryum et on continue de la même façon que pour l'analyse des eaux.

L'extrait des vins se faisant sur 25<sup>ee</sup> et la solution A étant équivalente à 8<sup>er</sup>,71 de sulfate de potasse par litre,

<sup>(1)</sup> Puisque l'on opère sur 500<sup>∞</sup> d'eau et que 1<sup>∞</sup> de la solution de BaCl<sup>2</sup> équivant à 4<sup>∞</sup> d'SO<sup>2</sup>.

on aura la proportion en grammes de SO'K' par litre de vin en appliquant la formule suivante :

$$\frac{8.71 \times x \times 40}{1.000} = x \ 0.3484$$

x étant le nombre de centimètres cubes de solution barytique consommé.

On voit d'après cette formule que 10<sup>ex</sup> de solution A sont suffisants pour précipiter le sulfate de potasse des vins en contenant moins de 3<sup>ex</sup>,48 par litre.

Les résultats obtenus, pour le dosage de SO<sup>\*</sup>K<sup>\*</sup> dans le vin sont un peu forts, à cause de la précipitation par la baryte des traces d'acide phosphorique que le vin contient. Si l'on voulait avoir un résultat absolument exact il faudrait précipiter préalablement les phosphates à l'aide du chlorure de calcium ammoniacal. Néanmoins, en opérant comme il est dit plus haut, on obtiendra un résultat suffisant pour la détermination de l'extrait réduit, nécessaire au calcul du rapport alcool extrait.

Note sur l'analyse du sulfure de sodium brut, par M. Ferdinand Jean.

Les cristaux du sulfure brut sont broyés grossièrement et rapidement, pour faire un échantillon moyen, dont on pèse 10<sup>gr</sup>, qu'on dissout dans un peu d'eau; on filtre pour séparer les matières insolubles et l'on étend d'eau distillée de façon à faire un litre de solution.

- A 10<sup>cc</sup> de cette solution sont additionnés d'empois d'amidon, puis titrés à l'aide de la solution d'iode décinormale. Le volume de solution d'iode employé pour le titrage correspond au sulfure, au soufre en excès et à l'hyposulfite.
- B Dans 10<sup>ee</sup> de la solution primitive, on ajoute une solution de sulfate d'ammoniaque (à 6<sup>8</sup>7 par litre) en quantité égale au nombre de centimètres cubes, de solution

d'iode employé en A, puis environ 30<sup>ce</sup> d'eau, et on distille le tout dans un petit ballon muni d'un condensateur, et l'on reçoit, dans 20<sup>ce</sup> d'acide décinormal, l'ammoniaque mis en liberté par le monosulfure de sodium.

Lorsque l'opération est achevée, on porte la solution acide décinormale à l'ébullition, pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis on y titre l'excès d'acide, en présence du tournesol comme indicateur. 1<sup>ce</sup> 'acide décinormal saturé par l'ammoniaque correspond à 0<sup>gr</sup>0039 de monosulfure de sodium.

C — Le liquide restant dans le ballon après la distillation, est passé dans un verre, additionné d'empois d'amidon, puis titré, après refroidissement, avec la solution N/10 d'iode; 1<sup>ce</sup> de solution d'iode correspond à 0,0079 d'hyposulfite de soude.

En retranchant le volume d'iode correspondant à l'hyposulfite trouvé en C, du volume d'iode employé en A, on obtient, par différence, le volume d'iode correspondant au soufre des sulfures et polysulfures, que l'on calcule en monosulfure de sodium, sachant que 1<sup>ce</sup> d'iode N/10=0,0039 de sulfure de sodium.

Le titre fourni par l'iode est toujours supérieur à celui calculé d'après l'ammoniaque dégagé, puisque ce dernier ne correspond qu'au monosulfure, tandis que dans le titre par l'iode l'excès du soufre (soufre de polysulfure), est compté aussi comme monosulfure. En retranchant donc le sulfure du sodium calculé d'après l'ammoniaque, du sulfure calculé d'après le titre d'iode, on obtient un excès de monosulfure que l'on calcule en soufre (100 de sulfure de sodium = 41 de soufre).

Si le sulfure analysé ne contient que du monosulfure, les titres calculés d'après l'iode et l'ammoniaque sont semblables. Le titre obtenu, en titrant le sulfure au moyen d'une solution ammoniacale de zinc, est le même que celui fourni par l'iode, défalcation faite de l'hyposulfite, le soufre du polysulfure agissant sur le zinc comme monosulfure.

Cette méthode permet de déterminer très rapidement la teneur d'un sulfure brut en : monosulfure, soufre en excès et hyposulfite.

Au cours des essais faits pour étudier cette méthode, nous avons constaté deux faits, qui, à notre connaissance du moins, n'ont pas été signalés: 1° lorsqu'on fait bouillir une solution de monosulfure de sodium avec un excès d'ammoniaque, une partie du soufre distille à l'état de sulfure d'ammonium; 2° si l'on fait bouillir une solution d'hyposulfite de soude, avec un excès de sulfate d'ammoniaque, il y a dégagement de sulfure d'ammonium et dépôt de soufre; cette décomposition ne se produit pas en milieu alcalin et dans les conditions indiquées dans la méthode.

Comparaison du gaïacol et de quelques-uns de ses éthers par leur élimination urinaire; par M. le docteur Fonzes-Diacon.

Les travaux de MM. Grasset, Imbert, Saillet, etc., ont démontré que, contrairement à ce que l'on croyait jusqu'alors, la créosote s'élimine en majeure partie par les reins, et, en très faible quantité, par les poumons.

Grâce à la coloration jaune plus ou moins intense que prennent des solutions faibles de créosote quand on les traite par l'acide nitrique et l'ammoniaque, M. Saillet (1) a pu doser, par comparaison, la quantité de créosote que l'on retrouve dans les urines après absorption d'un poids déterminé de ce médicament.

J'ai repris ces expériences, en modifiant cette méthode afin de la rendre plus sensible et plus précise, non plus sur la créosote, mais bien sur le gaïacol, un de ses constituants, que l'on peut obtenir chimiquement pur.

En opérant sur moi-même, j'ai pu déterminer, dans une première série d'expériences, qu'après absorption d'un certain poids de gaïacol cristallisé, on en retrouve

<sup>(1)</sup> Saillet. Bull. Soc. thér., 1892, p. 366.

très approximativement les trois cinquièmes dans les urines; j'ai pu également déceler avec beaucoup de netteté le gaïcol dans les sueurs abondantes de bacillaires soumis au traitement créosoté.

Cette première donnée expérimentale établie, je me suis proposé de déterminer dans quelles proportions s'élimine le gaïacol lorsqu'on l'absorbe non plus à l'état de liberté, mais bien sous forme d'éther; en effet, aujourd'hui, afin de pallier l'action irritante et toxique due à la fonction phénolique libre de ces produits, on tend à remplacer la créosote et le gaïacol par leurs éthers, Or, il est important de savoir si l'action de ces nouveaux médicaments est comparable à celle des produits primitifs; il m'a semblé qu'on pourrait arriver à résoudre cette question en comparant leur élimination urinaire en gaïacol, à celle que donnerait un poids de gaïacol égal à celui contenu dans l'éther expérimenté.

Une première série d'expériences, toujours effectuées sur moi-même, m'a permis d'établir que le carbonate de gaïacol s'élimine dans des proportions tout à fait comparables à celles du gaïacol pur. Il en est de même pour le phosphite de gaïacol; on retrouve dans les urines à peu près la même quantité de gaïacol que si on avait absorbé ce dernier produit.

Mais les résultats analytiques sont tout différents quand on expérimente le phosphate de gaïacol; après absorption de 1<sup>57</sup> de cet éther en suspension dans de l'eau (son insolubilité fait qu'il n'a ni gout ni odeur), on ne retrouve guère que 2-3<sup>cg</sup> de gaïacol dans les urines de 24 heures; après ce laps de temps, on n'en retrouve plus trace.

Par conséquent, si l'éthérification du gaïacol, et par suite de la créosote, peut donner naissance à des corps très actifs, elle peut, par contre, créer de nouveaux composés dont l'absorption par les muqueuses du tube digestif soit insignifiante.

Beaucoup de ces médicaments créosotés ou gaïacolés sont administrés aux malades par voie rectale; il importait donc de vérifier si un éther facilement absorbé par la muqueuse de l'intestin grêle, le serait aussi facilement par la muqueuse du gros intestin.

Or, après administration à un malade d'un lavement renfermant 1<sup>gr</sup>,20 de phosphite de créosote, j'ai pu retrouver dans les urines jusqu'à 0<sup>gr</sup>,30 de créosote, bien que le lavement n'ait été gardé que pendant une heure. De plus, les urines, qui avaient été recueillies toutes les 3 heures pendant 24 heures, renfermaient des quantités à peu près équivalentes de créosote. Donc, certains éthers créosotés et la créosote sont des médicaments dont l'absorption, par voie stomacale ou rectale, est rapide et dont l'élimination est relativement lente.

Enfin, quelques essais sur les pilules de gaïacol préparées avec de la magnésie calcinée ou de la résine de tolu, m'ont démontré que la première de ces préparations donne une élimination en gaïacol moitié moindre de celle que donne la seconde, qui, elle, est normale. Aussi, j'estime que l'on doit rejeter d'une façon absolue l'addition de magnésie aux pilules de créosote ou de gaïacol (1).

Sur la graisse retirée du liquide d'une ascite chyleuse; par M. F. Martz, chef des travaux de clinique médicale à la Faculté de Médecine de Lyon.

Les observations d'ascite chyleuse étant assez rares, et les matières grasses qu'on y trouve n'étant pas encore étudiées, j'ai cru bon de déterminer la constitution de ces dernières; car, ayant eu à ma disposition une grande quantité de liquide provenant d'une ascite chyleuse, j'ai pu non seulement en faire une analyse très complète (2), mais en extraire les matières grasses.

Voici le procédé que j'ai employé pour extraire les graisses: 4 litres de liquide sont additionnés de sulfate de soude et d'acide acétique, on coagule les albumines à chaud,

médicale, 1897).

<sup>(1)</sup> Thèse pour le doctorat en médecine. — Université de Montpellier, 1897.
(2) Sur deux cas d'ascite chyleuse par B. Lyonnet et F. Martz (Province)

on filtre et lave le précipité à l'eau bouillante; après avoir laissé égoutter le filtre, on broie l'albumine coagulée avec une certaine quantité de sable fin; on sèche le tout à l'étuve; après pulvérisation, on épuise la masse par de l'éther sulfurique à plusieurs reprises. L'éther filtré, puis distillé, laisse comme résidu la graisse.

La graisse ainsi obtenue se présente sous la forme d'une matière semi-fluide, jaunâtre; cette coloration jaune est due probablement à un lipochrome analogue à celui de la graisse humaine; en effet, en traitant la graisse par l'alcool bouillant, on dissout une matière jaune que l'eau ne précipite pas.

Son point de fusion pris sur le mercure est de 32°; le point de fusion des acides gras est de 37°. Elle est complètement soluble dans l'éther, la benzine, le sulfate de carbone, le chloroforme et l'éther de pétrole.

L'alcool la dissout incomplètement en prenant une teinte légèrement jaune. L'acide sulfurique concentré la colore en pourpre, puis en marron, et enfin il se forme un précipité marron.

L'acide azotique donne une coloration jaune grisatre; le mélange des acides sulfurique et azotique la colore en jaune rougeâtre. L'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique ne la modifient pas.

L'eau bromée la décolore.

La potasse et la soude la saponifient facilement à chaud, et les savons qui en résultent sont solubles dans l'eau.

J'ai déterminé la composition de la graisse par le même procédé que j'ai employé pour les graisses du foie (1).

Voici la composition et les chiffres d'identité de la graisse :

| Acides gras.<br>Graisse<br>Cholestérine |  |  |  |  |  |  | 33,8  | · |
|---|--|--|--|--|--|--|-------|---|
|   |  |  |  |  |  |  | 100,0 | • |

<sup>(1)</sup> Étude chimique sur les matières grasses du foie. Thèse de doctorat. F. Martz, Lyon, 1897).

| Indice de Hehner                             | 85,7 |
|--|------|
| Indice de saponification                     | 29,7 |
| Indice d'iode                                |      |
| Degré d'acidité en NaOU pour 1 <sup>er</sup> | 6⊶,5 |
| Indice de Reichert pour 2,50                 | 1⇔,8 |
| Indice des acides gras solubles pour 2,50    | 50∞  |

En résumé, cette graisse se rapproche des graisses alimentaires par son indice de Hehner, son indice de saponification, son indice d'iode et de Reichert; mais l'indice d'acidité montre une quantité relativement considérable d'acides gras libres, comme on l'a vu dans la composition de la graisse; cette forte proportion d'acides gras libres provient de ce que les corps gras sont en partie dédoublés ou oxydés par les phénomènes digestifs; les acides gras qui en résultent forment des combinaisons salines peu stables que les acides faibles détruisent pour mettre l'acide gras en liberté. Comparée à la graisse humaine, elle en diffère profondément par son indice de saponification qui oscille pour cette dernière entre 501 et 622 (1), et par son indice d'iode, qui varie pour la graisse humaine entre 61 et 71; quant aux indices de Reichert et d'acides gras solubles, ils ne présentent pas grande différence; du reste, je me propose de revenir plus tard sur ces rapports, qui sont fort intéressants.

Sur la solubilité de la théobromine dans les solutions aqueuses des sels à réaction alcaline; par M. BRISSE-MORET (2).

L'insolubilité de la théobromine dans les dissolvants usuels n'est pas sans restreindre son emploi. On a essayé d'utiliser la propriété que possède cet alcaloïde de se dissoudre dans les solutions de bases alcalines et alcalinoterreuses, bases avec lesquelles il se combine par substitution du métal à l'un de ses atomes d'hydrogène. Cet

<sup>(1)</sup> Thèse de Dayet. Lyon, 1895.

<sup>(2)</sup> Société de pharmacie, séance de février.

essai n'a pas donné de résultats satisfaisants; en effet, les solutions de théobromine alcaline sont trop caustiques lorsqu'elles ont été obtenues avec la soude; de plus, elles sont extrêmement instables, qu'elles aient été préparées avec la soude ou avec l'eau de chaux; l'acide carbonique de l'air suffit à les décomposer.

J'ai recherché si la théobromine pouvait se dissoudre dans les solutions aqueuses de sels à réaction alcaline. Le carbonate de soude, les phosphates alcalins dimétalliques, le borate de soude officinal ne la dissolvent sensiblement pas; par contre, les différents silicates de soude et les phosphates alcalins trimétalliques la dissolvent en solution aqueuse.

J'ai étudié la solubilité de la théobromine dans les solutions aqueuses de phosphate trisodique.

A la température de + 15°, une solution de 14s°,80 de phosphate trisodique dans 80° d'eau distillée peut dissoudre 3s°,50 de théobromine. De prime abord, on pourrait être tenté de croire qu'il y a combinaison entre le phosphate trisodique et la théobromine, car ces poids de phosphate de soude et de théobromine sont entre eux comme leur poids moléculaire, la combinaison correspondant à la formule: 2 molécules de phosphate trisodique pour 1 molécule de théobromine.

En réalité, ce phénomène paraît se réduire à une dissolution de la théobromine dans l'alcali mis en liberté par la dissociation que le phosphate de soude subit au contact de l'eau; ce qui tendrait à le prouver, c'est que la solubilité de la théobromine dans les solutions aqueuses de phosphate trisodique croît avec la dilution. Ainsi, la solution précédente, portée à 250°c, peut dissoudre 1sr,20 de théobromine en plus; elle contient alors, pour 14sr,80 de phosphate trisodique, 4sr,70 de théobromine, c'est-à dire un poids d'alcaloïde correspondant très sensiblement au rapport : 2 molécules de théobromine pour 3 de phosphate trisodique; en d'autres termes, 1 molécule et demie de l'alcali du phosphate trisodique paraît utilisée pour dissoudre 1 molécule de théobromine. Ce fait me paraît

pouvoir être rapproché de la propriété bien connue que possède l'acide orthophosphorique de devenir neutre au tournesol dès que la moitié de ses trois fonctions acides est saturée par une base.

Ces dissolutions de théobromine dans le phosphate trisodique sont décomposées par les acides les plus faibles et par les sels à réaction acide; toutefois, leur stabilité, en présence de l'acide carbonique de l'air, est de beaucoup plus grande que celle des solutions de théobromine dans la soude ou dans l'eau de chaux, et cette stabilité est encore accrue par la présence d'un léger excès de phosphate trisodique sur lequel agit l'acide carbonique avant d'intervenir pour décomposer la théobromine dissoute. De plus, mises en contact avec les muqueuses, elles ne possèdent pas l'action caustique des solutions de théobromine dans les alcalis.

Cette propriété pourra donc permettre d'utiliser la théobromine sous forme de solution aqueuse renfermant très sensiblement 2 p. 100 de théobromine.

## REVUE SPÉCIALE

DES PUBLICATIONS DE PHYSIOLOGIE, PHARMACIE ET CHIMIE.

Étude expérimentale de l'alcoolisme chronique chez le chien; par M. A. Joffron, professeur à la Faculté de médecine. — Dans une leçon faite à la clinique de l'Asile Sainte-Anne, le professeur Joffron (1) vient de présenter les résultats actuels de ses recherches sur l'alcoolisme chronique et le résumé des expériences analogues tentées par ses devanciers sur différentes espèces animales.

Après avoir établi que l'intoxication alcoolique chronique diffère souvent totalement de l'intoxication alcolique aiguë, il montre que cette intoxication chronique est essentiellement variable. Puis, après avoir fait la critique des travaux des diffèrents auteurs qui l'ont précédé dans

<sup>(1)</sup> A. Joffroy. — L'alcoolisme chronique : Considérations étiologiques et recherches expérimentales.

cette étude expérimentale, il expose les premiers résultats qu'il a obtenus avec le concours de son élève, M. Serveaux, en soumettant des chiens à l'intoxication chronique par l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'alcool amylique, l'aldéhyde et le furfurol.

Alcool éthylique. — M. Joffroy rapporte quatre exemples intéressants d'intoxication alcoolique chronique par l'alcool éthylique.

Un chien a été soumis pendant 30 jours à l'action de 2<sup>cc</sup>,2 d'alcool éthylique par kilogramme et par jour. On a du suspendre l'expérience, car l'alcool avait déterminé chez cet animal un tel état d'excitation, qu'il était devenu dangereux. Après la suppression de l'alcool, le chien revint à son état antérieur. C'est un cas analogue à la manie et au délire alcooliques qui nécessitent l'internement d'un assez grand nombre de malades, lesquels guérissent rapidement par le seul fait de la suppression de l'alcool.

Le second animal est une jeune chienne qui prit, pendant 1 mois, près de 2<sup>cc</sup> d'alcool éthylique par kilogramme et par jour. Puis, devenue en chaleur, elle fut prise d'une attaque d'épilepsie procursive au cours de laquelle elle succomba. Il est difficile de déterminer la part exacte de l'alcool dans cette mort, mais son action a été attestée par les lésions rénales et gastro-intestinales, constatées à l'autopsie.

Un troisième a été soumis d'abord à l'ingestion de 2° d'alcool éthylique par kilogramme et par jour. Comme il prenaît très difficilement cet alcool, on ne réussit par la suite à lui en administrer que de temps en temps. Il se produisit un état pathologique d'origine alcoolique caractérisé surtout par un amaigrissement considérable. L'animal est mort cachectique après 8 mois et demi d'intoxication et à l'autopsie on a trouvé : des lésions congestives et hémorrhagiques de l'estomac et de l'intestin, des lésions rénales consistant en rétraction des glomérules de Malpighi et épanchement albumineux entre ce glomérule et la capsule de Boromann, enfin des lésions hépathiques de cirrhose commençante.

Un quatrième chien, extrêmement vigoureux, actuellement en expérience, semble devoir supporter des doses beaucoup plus considérables d'alcool. Il est intoxiqué depuis la fin de mars 1897 et prend régulièrement, depuis le 1<sup>er</sup> juin de la même année, 2<sup>ex</sup>,5 d'alcool éthylique par kilogramme et par jour. Il paraît supporter facilement ces doses élevées d'alcool et on a noté seulement, pendant certaines périodes, un peu d'affaiblissement musculaire du train postérieur.

On voit donc que l'alcool éthylique est toxique, qu'il détermine des phénomènes physiques et psychiques variés et que la mort peut se produire assez rapidement, même avec une dose relativement peu élevée. Il se déclare notamment des lésions gastro-intestinales, rénales, hépatiques, et parmi ces dernières, de la cirrhose indiscutable. En outre, l'alcool éthylique donne de l'albuminurie, de la congestion pulmonaire, de la sclérose des gros vaisseaux, etc. Son action sur l'économie, même lorsqu'il est ingéré en quantités relativement faibles, est donc d'une nocivité considérable.

Alcool méthylique. — M. Joffroy est aussi affirmatif en ce qui concerne l'alcool méthylique, qui commence à entrer dans la consommation dans certaines contrées, en Irlande, par exemple. Un chien intoxiqué avec cet alcool est mort d'urémie au bout d'un an d'intoxication, après avoir pris en moyenne 1<sup>ce</sup>,46 d'alcool méthylique par kilogramme et par jour.

Pendant l'expérience, le chien a présenté des phénomènes psychiques : d'abord une grande excitation suivie d'une dépression profonde; des phénomènes physiques : vomissements, démarche incertaine, roideur des membres postérieurs, affaiblissement des membres antérieurs, secousses convulsives, etc. A l'autopsie, on a trouvé des lésions gastro-intestinales, des lésions hépatiques peu accusées et des lésions rénales très accusées, consistant en un exsudat albumineux entre les capsules de Boromann et les glomérules de Malpighi, exsudation que l'on retrouve dans les tubes contournés et dans un certain nombre d'anses de Henle.

L'alcool méthylique et l'alcool éthylique ont donc tous deux une action toxique qui paraît s'exercer de la même façon et porter sur les mêmes organes sans qu'on puisse dire encore d'une façon définitive d'après les faits précédents, quel est le plus actif de ces deux composés dans l'intoxication chronique.

Alcool amylique. — L'alcool amylique paraît donner des résultats contraires à ceux qu'on aurait pu prévoir d'après sa puissance toxique dans l'intoxication aiguë, car un chien intoxiqué avec cet alcool ingère très régulièrement depuis bientôt dix mois, 0°50 d'alcool amylique par kilogramme et par jour, sans avoir présenté jusqu'à présent aucun phénomène appréciable.

Aldéhyde. — Au contraire un autre animal qui a pris 0°50 d'aldéhyde par kilogramme et par jour a été trouvé mort un matin après six semaines de ce régime, présentant des traces de morsures. On a pensé qu'il avait du être étranglé par les autres chiens, mais quoiqu'il en soit, il présentait des lésions très profondes et capables à elles seules de déterminer la mort car à l'autopsie on a constaté des altérations très prononcées du tube digestif : ecchymoses de l'œsophage, de l'estomac, de l'intestin grêle et du gros intestin. Le rein présentait dans toute son étendue les mêmes lésions que celles rapportées plus haut. Quant au foie, il était presque complètement indemne.

Furfurol. — Enfin, le furfurol a donné à M. Joffroy des résultats très extraordinaires. Deux chiens intoxiqués (un chien et une chienne) depuis près de deux ans ont résisté à cette intoxication sans présenter de phénomènes pathologiques appréciables, soit au point de vue psychique, soit au point de vue physique. Le chien, par exemple, prend régulièrement l'agent toxique depuis le 8 mars 1896 et ingère en ce moment par jour 1<sup>cc</sup> de furfurol, c'est-à-dire, étant donné son poids, plus de la moitié (exactement les 5/9) de la dose qui, introduite directement dans le sang ou les muscles, déterminerait la mort de l'animal.

Par consequent, une dose de furfurol relativement beaucoup plus forte que les doses d'alcool éthylique et méthylique qui ont amené la mort rapidement, dose administrée pendant fort longtemps, ne produit apparemment rien ou presque rien. Et le furfurol qui est si nocif dans l'intoxication aiguë est bien supporté dans l'intoxication chronique.

Ajoutons que ces deux chiens intoxiqués par le furfurol ont eu des petits dont l'un actuellement vivant est en bonne santé et ne présente rien de particulier.

Conclusions. — On voit donc d'après ces expériences que le furfurol et l'alcool amylique sont mieux tolérés dans l'intoxication chronique qu'on n'aurait pu le supposer d'après l'étude de l'intoxication aiguë, tandis que l'aldéhyde, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique (ces deux derniers relativement peu toxiques dans l'intoxication aiguë) déterminent avec des doses relativement faibles des désordres graves qui amènent rapidement la mort.

On ne peut donc pas déduire de la comparaison des toxicités des corps dans les intoxications aiguës leur puissance toxique dans l'intoxication chronique. On ne connaît rien encore des lois générales qui relient l'empoisonnement lent et l'empoisonnement rapide, brutal et il faut se résoudre pour le moment à continuer l'étude expérimentale de l'intoxication chronique par chaque corps. Plus tard, on parviendra peut-être à mettre en lumière les rapports qui relient les intoxications aiguës et chroniques, mais, actuellement, nous ne pouvons qu'avouer notre ignorance sur ce point.

Effets physiologiques et thérapeutiques de la spermine; par M. Alexandre Pœhl (1). — La spermine, qui répond à la composition C<sup>5</sup>H<sup>14</sup>Az<sup>2</sup>, est l'un des principes qui président à l'oxydation des tissus. Elle se trouve dans presque tous, mais plus particulièrement dans le testicule,

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 959, 6 déc. 1897.

l'ovaire, le corps thyroïde, le pancréas surtout, le thymus, la moelle, la rate, le sang normal, la lymphe. Cette base agit, même à très faibles doses, en accélérant les oxydations, tant organiques que minérales, à la façon d'un ferment.

Une série d'observations, dues au professeur Tarkhanoff, ont établi l'action dynamogène de ce corps; les observations cliniques ont démontré ses effets thérapeutiques favorables dans toutes les maladies caractérisées par une réduction des oxydations dans les tissus, un ralentissement de l'assimilation, et une diminution de l'alcalinité du sang.

Quelles que soient les manifestations variées apparentes de ces nombreuses maladies, dans tous ces cas, les effets de la spermine se réduisent à relever le taux des oxydations intra-organiques, à favoriser l'élimination des produits de déchet et à détruire les toxines autonomes ou microbiennes.

Sous son influence: 1º le rapport de l'azote de l'urée à l'azote total (ancien coefficient d'oxydation, actuellement, coefficient d'utilisation des substances azotées), rapport qui est la meilleure mesure de la respiration et de la vitalité des tissus, se rapproche, chez les malades, de la normale; c'est-à-dire que la quantité d'azote uréique augmente et que celle des produits intermédiaires offensifs (leucomaïnes et toxines de M. A. Gautier) diminue. On constate, en effet, à la fois, sous l'action de la spermine, la diminution des leucomaïnes urinaires et des substances extractives azotées.

- 2º Sous l'influence du même agent, le rapport de l'urée aux chlorures diminue malgré l'augmentation de la quantité d'urée.
- 3º Le rapport de l'acide urique à l'acide phosphorique des phosphates neutres (rapport qui, d'après Zerner, mesure l'aptitude de l'acide urique à se précipiter dans l'organisme) se rapproche très lentement de 0,4 (normale 0,2 à 0,4).
- 4º Le rapport de l'acide phosphorique total à l'acide phosphorique des phosphates neutres diminue sensiblement.

  La spermine ne paraît pas avoir d'influence directe sur

les fermentations intestinales; en fait, le rapport de l'acide sulfurique total à l'acide sulfoconjugué ne paraît pas modifié.

Les effets physiologiques et thérapeutiques de la spermine sont donc bien uniformes : ils consistent à exciter les phénomènes d'oxydation et à favoriser ainsi l'élimination, sous forme de produits inoffensifs, des divers déchets organiques.

Recherche et dosage du plomb dans les fers-blancs et dans les conserves alimentaires; par M. P. Carles (Extrait) (1). — Fers blancs. — Quand on soumet à l'électrolyse une dissolution d'azotate de plomb, il y a longtemps que M. le professeur A. Riche a démontré la facilité, la rapidité et l'exactitude avec laquelle le métal se dépose à l'état de bioxyde. M. Riche a fait voir encore que la séparation se faisait avec la même aisance quand le plomb était allié au cuivre et à l'étain. En présence d'une grande proportion d'étain, la peroxydation complète est nécessaire quand il s'agit d'étamages de boîtes de conserves.

Dès que l'on introduit 5 p. 100 de fer dans un alliage de plomb et d'étain, les séparations des métaux deviennent irrégulières par l'électrolyse, et si l'on élève le fer à 10 p. 100, l'acide stannique reste en dissolution à l'état de sel férrique.

Conserves. — L'auteur a observé qu'il faut, pour réussir, réaliser les trois conditions suivantes :

Destruction absolue du charbon, élimination complète des chlorures, dilution convenable des phosphates, sels qui existent dans toutes les conserves.

Or, les pois secs renferment 2,10 p. 100 de cendres, et ces cendres contiennent 30 p. 100 d'acide phosphorique, soit 66 p. 100 de phosphate de chaux. Cent de pois secs renferment donc 1,40 de phosphate calcaire.

100 de cendres de bœuf donnent 7,70 de cendres formées presque en totalité de phosphates alcalins ou terreux, en réalité 96 p. 100.

<sup>(1)</sup> Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux.

Le chlorure de sodium abonde dans toutes les conserves de viandes et légumes.

Voic un exemple cité par l'auteur :

50 grammes de pois en grains secs sont arrosés dans une capsule avec une solution plombique contenant 0,050 de métal, et, lorsque l'absoption est totale, ils sont portés à la moufie, dans une capsule de porcelaine plate à bords verticaux et très bas et incinérés à moitié. A ce moment, on les écrase au mortier de porcelaine et on les lave à l'eau azotique au 1/10 bouillante, de façon à obtenir après filtration de 50 à 60 de liquide. Le charbon et le filtre bien essorés sont étendus dans la capsule, desséchés, puis incinérés. On répète le lavage précédent et on procède à une troisième incinération, absolue cette fois.

On laisse refroidir, on ajoute les liquides précédemment filtrés et devenus un peu troubles à froid, on les additionne de 8 à 10<sup>67</sup> d'acide sulfurique concentré et on fait chauffer progressivement, jusqu'à disparition à peu près complète de vapeurs sulfuriques, ce qui assure le départ de tout chlorure. A ce terme on délaye le résidu dans un liquide composé de :

Acide azotique, 6<sup>ec</sup>; acide sulfurique 30<sup>ec</sup>; eau dis tillée, 264.

Ce minimum d'acidité est nécessaire, sans quoi, selon le degré d'acidité, le plomb se dépose partie au pôle négatif à l'étal de métal, partie en PbO<sup>2</sup> à l'autre pôle, et même quelquefois entièrement au pôle négatif.

A ce degré de dilution seulement le courant prend bonne allure, la soutient, et le plomb se dépose à l'état de bioxyde au pôle positif. S'il en est ainsi, c'est à cause de la richesse des pois en phosphate de chaux; la dose de phosphate ne doit guère dépasser 0,100 à 0,150 par 50 grammes de liqueur.

Acides chromosulfochromiques. Chromosulfochromates alcalins; par M. A. Recoura. — L'auteur a établi antérieurement que le sulfate vert de chrome Cr².3SO³, corps

isomère du sulfate violet, mais qui n'est ni un sulfate, ni un sel de chrome, possède une grande activité de combinaison, et qu'en particulier il se combine très facilement avec l'acide sulfurique ou les sulfates métalliques, en donnant naissance à des composés complexes qu'il a appelés les acides chromosulfuriques et les chromosulfates métalliques.

Dans un nouveau mémoire, il décrit des composés analogues qu'on obtient par la combinaison du sulfate vert de chrome, non plus avec l'acide sulfurique et les sulfates, mais avec l'acide chromique et les chromates. Ce sont les acides chromosulfochromiques et les chromosulfochromates.

Acide chomosulfochromique:

$$Cr^{2}3SO^{4} + CrO^{4}H^{2} = [Cr^{2}.3SO^{4}.CrO^{4}]H^{2},$$

Acide chromo-sulfo-dichromique:

$$Cr^{2}3SO^{4} + 2CrO^{4}H^{2} = [Cr^{2}.3SO^{4}.2CrO^{4}]H^{4},$$

Acide chromo-sulfo-trichromique:

$$Cr^23SO^4 + 3CrO^4H^2 = [Cr^2.3SO^4.3CrO^4]H^4.$$

Pour isoler les acides chromo-sulfo-chromiques, il suffit d'évaporer à siccité au bain-marie les liqueurs renfermant, pour une molécule Cr³3SO³, une, deux ou trois molécules d'acide chromique. On obtient ainsi des corps brun foncé, amorphes, très solubles dans l'eau. Leur solution est verte.

En remplaçant dans cette préparation l'acide chromique par les chromates alcalins, on obtient les chromo-sulfo-chromates alcalins. Ceux-ci, à l'état solide, ont le même aspect que les acides correspondants. A l'état dissous, le sel à une molécule de chromate est vert jaunâtre, le sel à deux molécules brun verdâtre, et le sel à trois molécules brun.

Ce dernier ne paraît pas d'ailleurs exister à l'état solide. La masse brune que l'on obtient d'abord comme résultat de la préparation se recouvre bientôt d'efflorescences jaunes, dues au chromate alcalin qui se sépare. Ces composés, comme les acides chromosulfuriques, sont peu stables en dissolution et se dédoublent assez facilement en sulfate de chrome et acide chromique.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; par MM. Edouard Buchner et Rudolf Rapp (3° note, fin) (1).

Tableau V. — Puissance fermentative de divers sucs de levure.

|                                  |  |   | ACIDE CARBONIQUE, EN GRAMMES, APRÈS  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|----------------------------------|--|---|--------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| ESSAI.                           |  |   |                                      |  | 48 he  | ures.  | 64 heures.                                   |  |  |  |  |
| NUMÉRO DÉ L'ESSAI.               | PROVENANCE de la levure.                       |   | 16<br>heures.                        | 24<br>heures.                                | sans évacuation<br>de l'acide<br>carbonique. | avec évacuation<br>de l'acide<br>carbonique. | sans évacuation<br>de l'acide<br>carbonique. | avec évacuation<br>de l'acide<br>carbonique. |  |  |  |
| 10<br>20<br>18<br>21<br>22<br>23 | Levure<br>pressée<br>de<br>la même<br>fabrique | convertie<br>en suc<br>encore<br>fraiche.                       | 0,89<br>0,90<br>0,95<br>0,92<br>0,91 | 1,14<br>0,96<br>1,02<br>1,11<br>1,04<br>1,02 | 1,20<br>1,00<br>2,29                         | »<br>»<br>»                                  | 1,01<br>3<br>1,31<br>1,13<br>1,11            | 1,41<br>1,19<br>1,18                         |  |  |  |
| 24<br>25                         | de<br>Munich                                   | convertie<br>en suc<br>après repos<br>de 3 jours<br>à 7° ou 8°. | 0                                    | 0  | 0  | 0  | <b>3</b>                                     | >  |  |  |  |
| 26<br>27                         | d'une au<br>de l<br>tra                        | e pressée<br>tre fabrique<br>Lunich<br>vaillée<br>e fraiche.    | 0,59<br>0,57                         | 0,66<br>0,65                                 | 0,72<br>0,70                                 | 0,79<br>0,78                                 | »<br>»                                       | ))<br>))                                     |  |  |  |
| 28<br>29<br>30 <sup>(1)</sup>    | de d'une                                       | e pressée<br>éréales<br>fabrique<br>e-Bavière.                  | 0<br>0<br>0,01                       | 0<br>0<br>0,01                               | 0<br>0<br>0,02                               | 0<br>0,04                                    | »<br>»                                       | )<br>)<br>)                                  |  |  |  |
| (1) D                            | (1) Dans l'essai 30, on n'a pas mis d'arsenic. |   |                                      |  |  |  |  |  |  |  |  |

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., t. VII, pages 26, 81, 86 et 128.

La diminution de la puissance fermentative du suc exprimé par conservation de ce suc dans une glacière (à 7° ou 8°,6) est un fait important. Deux essais paral·lèles, l'un avec, l'autre sans addition d'arsenite (2 p. 100 As°O³ dissous dans un excès de carbonate de potasse) permettent de conclure à ce sujet. On ajouta du sucre de canne jusqu'à ce que la solution en contint 27 p. 100. L'acide carbonique fut chassé dans trois cas seulement.

Tableau VI. — Diminution de la puissance fermentative du suc par sa conservation.

|          |                          |                          | Ħ                               | ACIDE CARBONIQUE EN GRAMMES,<br>APRÈS |            |            |  |  |  |  |
|----------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|--|--|--|--|
| ی ا      | <b>2</b>                 |                          |                                 |                                       |            | $\sim$     | 64 heures.                                     |  |  |  |
| NUMÉROS. | NUMEROS.<br>TEMPÉRATURE. | A5808,                   | SUC DE LEVURE.                  | 16 heures.                            | 24 heures. | 40 heures. | sans évacua-<br>tion de l'acide<br>carbonique. | avec évacua-<br>tion de l'acide<br>carbonique. |  |  |
| 31       |                          |                          | Frais.                          | 0,40                                  | 0,61       | 0,96       | 1,31   | 1,46   |  |  |
| 32       | Cave<br>(12 à 14)°.      | >                        | Après<br>24 heures<br>de repos. | 0,14                                  | 0,19       | 0,27       | 0,36   | 0,44   |  |  |
| 33       |                          |                          | Après<br>48 heures<br>de repos. | 0,02                                  | 0,05       | 0,14       | 0,22   | 0,31   |  |  |
| 34       |                          |                          | Frais.                          | 0,82                                  | 0,86       | 0, 87      | ,  | ,  |  |  |
| 35       | Chambre.                 | <b>2</b> p. <b>100</b> . | Après<br>24 heures<br>de repos. | 0,49                                  | 0,55       | 0,56       | ,  | ,  |  |  |
| 36       |                          |                          | Après<br>48 heures<br>de repos. | 0,03                                  | 0,15       | 0,17       | •  |  |  |  |

Du suc conservé 20 heures à 0° fournit par contre, dans les mêmes circonstances, 1<sup>gr</sup>,11 d'acide carbonique. Il n'était donc pas notablement altéré.

Comparaison directe avec la puissance de la levure vivante. — Ces essais montrèrent que, dans les mêmes circonstances, la puissance fermentative du suc n'est pas notablement modifiée par la présence de quelques microorganismes. Dans une partie des essais, on ajouta 1<sup>gr</sup> de levure pressée fraîche à du suc exprimé devenu inactif par la conservation. On a ajouté ou non de l'arsenic (2 p. 100 As²O³ dissous dans un excès de K²CO³). Enfin, on a mis du saccharose jusqu'à ce que le titre de la solution fût de 27 p. 100. Température, 12° à 14°.

Tableau VII. - Comparaison avec la levure vivante.

| essais. |   |                                |           | ACI        | DE CARB | onique<br>après :    | EN GRAD                                     | ines                                  |
|---------|---|--------------------------------|-----------|------------|---------|----------------------|---|---------------------------------------|
| 88      | SUC                                     | W N I                          | 8         |            |         | $\widetilde{I}$      | 64 he                                       | eures,                                |
| des     | de                                      | ADDITION<br>de levure vivante. |           | <u></u>    | , i     | ٠.                   | NO.   | NO.                                   |
| 8       |   | A var                          | As2 03 p. | 16 heures. | heures. | 40 heures.           | sans exputsion<br>de l'acide<br>carbonique. | AVEC EXPULSION de l'acide carbonique. |
| Numéros | levure.                                 | ) . e                          | 8         | ä          | ĕ       | å                    | de l'acide<br>arbonique                     | EC EXPULS<br>de l'acide<br>arbonique  |
| ž       |   | "                              | l         | =          | ಷ       | -                    | de de                                       | de de                                 |
|         |   | .                              |           |            |         |                      | VS.   | ΛV                                    |
| 31      | Frais.                                  | <b>»</b>                       |           | 0,50       | 0.73    | 4 24                 | 4 72  |                                       |
| 20      | ) i i i i i i i i i i i i i i i i i i i | »                              | 2         | 0,89       | 0,73    | 1,34                 | 1,73  | ,                                     |
|         |   | .li                            |           |            |         | 1,00                 | 1,01  |                                       |
| 32      | Ancien.                                 | 1 gr.                          | •         | 0,020      | 0,080   | 0,43                 | 0,82  | ,                                     |
| 33      | Inactif.                                | 1 gr.                          | 2         | 0,005      | 0,005   | 0,43                 | 0,07  | ,                                     |
|         |   |                                |           |            |         |                      |   |                                       |
| 34      | Frais.                                  | ,                              | ,         | 0,40       | 0,61    | 1,10                 | 1,31  | 1,46                                  |
| 31      | >                                       | ,                              | 2         | 0,95       | 0,11    | 1,29                 | 1,31  | 1,41                                  |
|         |   |                                |           |            |         |                      |   |                                       |
| 35      | Ancien.                                 | 1 gr.                          | ,         | 0,02       | 0,09    | 0.60                 | 4.42  | 4 84                                  |
| 36      | Inactif.                                | 1 gr.                          | 2         | 0,02       | 0,09    | 0,6 <b>2</b><br>0,00 | 1,13<br>0,00                                | 1,51<br>0,02                          |
|         |   | - 8                            |           | 3,00       | 3,00    | 3,00                 | 0,00  | 0,02                                  |

La comparaison des essais 31 et 20 et des essais 34 et 21 de ce tableau fait ressortir que la puissance fermen-

tative du suc exprimé est au commencement fortement augmentée (cela ne ressort pas des essais du tableau III).

Vraisemblablement, l'excès de carbonate de potasse ajouté avec l'arsenic (lors de la préparation de la solution arsénieuse), doit être rendu responsable de faciliter l'action chimique de la zymase, dans la décomposition du sucre. Ainsi, M. E. Duclaux (1) a effectué la décomposition alcoolique du sucre par la lumière du soleil, en l'absence d'air, en solution alcaline.

Appendice. — D'après une récente notice de A. Stavenhagen (dernier cahier de ces Berichte, p. 2422)), le suc de levure filtré à travers une bougie Chamberland serait sans action sur le sucre. Ce fait est en complète contradiction avec les essais mentionnés dans cette communication et reste sans valeur jusqu'à ce qu'on ait montré que le suc en question possédait une forte action avant la filtration. Cette communication pèche par ce côté. Les autres oppositions sont réfutées par les recherches décrites plus haut.

(Traduction Marcel Delage.)

Tübingen et Münich, 5 novembre 1897.

Les huiles essentielles au point de vue chimique et industriel; par M. Duyk (2) (Fin).

Essence de thym. — L'herbe de thym (thymus vulgaris) qui croît dans le midi de la France, renferme de 2 à 2,5 p. 100 d'une huile essentielle fort employée en pharmacie. On cultive cette plante non seulement en France, mais aussi en Allemagne (Saxe) et en Espagne.

L'essence brute est rougeâtre, mais rectifiée, elle est blanche et alors elle possède les constantes physiques suivantes: Densité = 0.890; indice de réfraction n[d] = 1.483. Pouvoir rotatoire +  $10^{\circ}$  à  $12^{\circ}$ . Elle commence à

<sup>(1)</sup> Ann. Pasteur, X, 1896, 168. C'est le premier cas d'une décomposition du sucre en alcool et acide carbonique sans le secours d'organismes. Ma première communication (Berichte, XXX, 120) est à rectifier sur ce point.

<sup>(2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], IV, 38, 206, 303, 359, 453, 491, 499; VII, 74, 123.

bouillir à 155° — 165°; il distille successivement des hydrocarbures tels que cymène, thymène, des phénols, thymol, carvacrol, et de petites quantités de bornéol et de de linalol.

Le thymol ou acide thymique est la partie la plus précieuse de l'essence de thym; il existe aussi dans les essences de monarda punctata et de ptychotis ajovan. Sa formule:

en fait un méthyl propylphénol: 1° Pour le retirer de l'essence, on agite celle-ci avec une solution concentrée de soude caustique. Le thymate sodique formé reste dissous dans l'eau; on le sépare des cymène et thymène, etc., inaltérés et on traite la solution alcaline par un acide minéral; une huile se précipite constituée par du thymol. On la dessèche sur du sulfate sodique anhydre et on la fait cristalliser en y projettant un cristal de thymol pur.

2º Pour l'obtenir synthétiquement, on part de l'aldéhyde cuminique nitrée. En traitant celle-ci par du perchlorure de phosphore, on obtient une huile qu'on sépare de l'oxychlorure par lavage à l'eau et extraction à l'éther. On la dissout dans l'alcool, puis on la traite par l'acide chlorhydrique et le zinc à une température ne dépassant pas 12°; la réaction est terminée lorsqu'une prise d'essai ne précipite plus par l'eau; on laisse alors la température s'élever.

Les groupes CHCl³ et AzO³ sont réduits et on obtient de la cymidine dont le sulfate, traité à froid par le nitrite sodique et l'acide sulfurique étendu, se convertit en thymol, d'après l'équation suivante:

$$C^{10} H^{13} (AzH^2) + AzO^2H = C^{10} H^{13} OH + Az^2 + H^2O.$$

On isole le thymol au moyen d'un acide, puis on le distille dans un courant de vapeur d'eau. Le thymol fond à 44°, bout à 230°; il est très soluble dans l'éther et l'alcool; peu soluble dans l'eau.

Dissous dans l'acide sulfurique, puis traité par un mélange de nitrite de sodium et d'acide sulfurique, il se colore successivement en vert et en bleu.

L'essence de thym rectifiée que l'on rencontre habituellement dans le commerce est presque toujours privée de thymol, aussi lorsqu'on l'agite avec une lessive alcaline ne diminue-t-elle pas de volume. Une bonne essence doit cependant renfermer au moins 20 p. 100 de son poids de thymol.

La présence de térébenthine, que fréquemment on ajoute à l'essence de thym, sera facilement décelée en examinant celle-ci au polarimètre, l'angle de rotation sera dans ce cas, considérablement augmenté.

Essence de térébenthine. — Il existe trois sortes d'essences, intitulées française, anglaise ou américaine, russe ou suédoise, possédant chacune des propriétés physiques particulières.

Essence de térébenthine.

|   | FRANÇAISE<br>(gauche)                     | ANGLAISE<br>OU AMÉRICAINE<br>(droite)                                | RUSSE<br>OU SUÉDOISE<br>(droite)                     |  |  |
|---|---|--|--|--|--|
| Provenance  | Pinus maritima — pinaster                 | Pinus Australis  | Pinus sylvestris<br>— Ledebourii                     |  |  |
| Composition   | Térébenthène ou<br>pinène gauche          | Australène<br>ou pinène droit  | Sylvestrène et<br>pinène droit                       |  |  |
| Pouvoir rotatoire.<br>Densité<br>Point d'ébullition . | ad = -60°<br>0.864 - 0.866<br>156° à 163° | (a) d = + 14.55<br>0.864 à 20°<br>156 à 161<br>(suivant les auteurs) | a d = + 32°<br>0.860 à 20°<br>161 à 180 et au-dessus |  |  |

Ces trois variétés d'essences se différencient surtout par l'action que chacune d'elles exerce sur le plan de la lumière polarisée. Elles sont principalement constituées par du pinène ou térébenthène, hydrocarbure de la formule C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>.

L'essence officinale (française) est très rarement falsifiée; les falsificateurs en usent au contraire largement pour la mélanger à des essences chères. Pure, elle n'offrira jamais une fluorescence bleue (huile de pétrole), elle se volatilisera sans laisser de résidu appréciable lorsqu'on la chauffe à la chaleur du bain-marie (huile de résine).

Essence de genièvre. — On l'obtient en distillant les baies de genièvre (Juniperus communis). Elle est soluble dans 10 parties d'alcool à 80°.

Cette essence est composée presque exclusivement de pinène et de cadinène, ce dernier est un sesquiterpène que l'on retrouve dans l'huile de cade, goudron obtenu en soumettant le juniperus oxycedrus à la distillation sèche. On rencontre aussi, dans l'essence de baies de genièvre, de petites quantités d'un éther terpénique qui lui donne son odeur propre.

Essence de sabine. — Cette essence (juniperus sabina, conifères) est composée de pinène et de cadinène. Sa densité = 0.91 à 0.94. Elle est soluble dans l'alcool à 90° qui en dissout un volume. Pouvoir rotatoire (a) j = +40 à 50°.

Essence de romarin. — Les feuilles et les sommités fleuries du romarin (Rosmarinus off. Labiées) fournissent à la distillation des essences d'odeur rlus ou moins agréable. L'espèce la plus estimée nous vient du Midi de la France.

L'essence de romarin est un liquide incolore, qui s'oxyde rapidement au contact de l'air. Sa densité varie de 0,880 à 0,920. Son point d'ébullition varie aussi de 150° (Bruylants) à 168° (Williams).

M. Bruylants a découvert dans l'essence de romarin: du pinène en grandes quantités; un mélange de camphre droit, de camphre gauche et de petites quantités de bornéol.

L'essence de romarin est fréquemment falsifiée par l'essence de térébenthine: la présence de petites quantités de cet adultérant, dont la composition chimique se rapproche de celle de l'essence de romarin pure, est fort difficile à déceler. On a signalé une fraude plus grossière: l'addition d'huile de pétrole, mais on pourra facilement déceler la présence de ce corps, à son odeur caractéristique d'abord, à l'aspect fluorescent de l'essence et enfin à la non complète disparition du produit soumis à la chaleur du bain-marie.

Essence de cèdre. — On la produit en traitant par un courant de vapeur les copeaux de cèdre (juniperus virginiana). Cette essence a l'aspect d'un liquide jaunâtre, de consistance épaisse, d'une densité de 0,984 à 14°,5; bouillant déjà en-dessous de 280° à la pression ordinaire. Les fractions passant vers cette température sont composées en majeure partie d'un hydrocarbure, le cédrène qui donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate liquide; les fractions supérieures (jusqu'à 295°) sont en petites proportions. Elles renferment un composé alcoolique non encore très bien défini, mais qui paraît être identique au santalol de l'essence de santal. Ce stéaroptène fait presque complètement défaut dans l'essence de feuilles de cèdre. Agitée avec du bisulfite de soude, l'essence de cèdre ne doit rien lui abandonner.

L'essence de cèdre possède une certaine importance en optique; on sait qu'elle est employée couramment (épaissie à l'air) en microscopie. D'après Schimmel, l'indice de réfraction d'une essence nouvelle  $= \frac{n}{D} = 1.50567$  à  $17^{\circ}$  et celui de l'huile épaissie  $= \frac{n}{D} = 1.51682$  à  $17^{\circ}$ .

En outre, on s'en sert fréquemment pour falsifier l'essence de santal, ou même on la substitue complètement à cette dernière.

Contribution à la chimie des tannins; par M. Hermann Kunz-Krawe (1). — L'auteur envisage tout d'abord la question de classification des tannins et pense qu'on peut aller plus loin que la division en combinaisons non glycosidiques et combinaison glycosidiques. Il propose de créer les groupes suivants:

<sup>(1)</sup> Beiträge zur Chemie. der sog. Gerbsäuren (Glykolannoïdes) Apoth. Zeitung, XII, 89, 1897, p. 734.

- 1º Premier groupe comprenant les oxacides aromatiques de la série du benzol et du styrol (tannogènes de Brämer);
- 2º Tannins cétoniques de nature non éthérée ou non glycosidique, produits d'oxydation et de condensation des oxacides précédemment nommés;
  - 3º Tannins de nature éthérée ou glycosidique.

Ce dernier groupe comprend lui-même des sousgroupes; on y rattache entre autres les glucotannoïdes et les phloroglucotannoïdes.

Un des représentants les mieux connus des glucotannoïdes est l'acide glycosyldioxycinnamique, qui est le tannin du café ou du maté et dont la répartition paraît très étendue dans le monde végétal,

Les glucotannoïdes de la série cinnamique sont caractérisés par toute une série de réactions générales : coloration jaune de leurs solutions alcalines; précipité jaune insoluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'eau, en présence du sodium en solution alcoolique; formation de sels de plomb jaunes; production d'acide cyanhydrique dans le traitement par le réactif de Liebermann à froid; formation de glucosazones par réaction avec la phénylhydrazine.

L'acide glycosyldioxycinnamique, tannin du café et du maté, forme, avec la phénylhydrazine une osazone fondant à 180° et se combine avec l'a-phénylènediamine; il donne. avec l'acétate d'urane, un précipité rouge-brun et peut se combiner avec l'hydrate de chloral en fournissant un composé jaune assez peu stable. Le tannin lui-même est très stable et très résistant vis-à-vis des acides. L'eau de brome, même à froid, disloque sa molécule. Il se forme. d'une part, un produit bromé brun insoluble, et, d'autre part, il reste du sucre en solution; bien que le dédoublement ne soit pas complet, l'eau de brome pourrait cependant, peut-être plus facilement que les acides étendus. fixer les idées sur la vraie nature de l'acide glycosyldioxycinnamique.

L'auteur, en terminant, mentionne la possibilité du dédoublement de l'acide glycosyldioxycinnamique par

certaines sécrétions glandulaires, comme la sécrétion pancréatique, et il montre l'intérêt qui s'attache aux études entreprises dans cette direction, si l'on considère la présence si répandue du tannin en question dans le monde des végétaux.

H.

Recherches sur l'ouabaine; 'pas M. Arraud (1). — L'ouabaine peut former, par cristallisation ou évaporation de ses solutions aqueuses, au moins trois hydrates cristallisés différents, prenant naissance respectivement à la température ordinaire (entre 10° et 20°), vers 30°, vers 60°.

Le premier de ces hydrates correspond à 9 molécules d'eau, si l'on adopte la formule, C\*\*\*OH\*\*\*O'\*\*. Il contient, d'après les dosages effectués, de 20, 70 à 21, 35 pour 100 d'eau, suivant que la dissiccation est plus ou moins prolongée; celle-ci ne devant pas excéder douze heures à 125°, car l'ouabaïne s'altère alors en brunissant à la surface. Pour 9 molécules d'eau, le calcul indique 21,31 pour 100. Quand on laisse cet hydrate sous le dessiccateur en présence de l'acide sulfurique, il perd 2 molécules d'eau et ne contient alors plus que 17,5 pour 100 d'eau.

L'hydrate qui se forme vers 30° contient environ 11,2 pour 100 d'eau; celui qui prend naissance à 60°, environ 9 pour 100. Ces hydrates correspondent, sans doute, soit à quatre, soit à trois molécules d'eau de cristallisation.

Le pouvoir rotatoire de l'ouabaïne en solution aqueuse à 1 pour 100 est : [a] = -30°,6.

Quelques essais ont été faits sur sa solubilité dans l'eau et ont conduit aux résultats suivants :

| A | 30°,  | 100⁰ | d'eau | contiennent. | 15',67 | ouabaine | anhydre. |
|---|-------|------|-------|--------------|--------|----------|----------|
| A | 14",5 |      | -     | _            | 0er,93 | _        | -        |
| A | 84    |      | -     |              | 0°,65  |          | -        |

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 346, 24 janv. 1898.

La tyrosine, vaccin chimique du venin de vipère; par M. C. Phisalix (1). — La cholestérine extraite des calculs biliaires exerce, vis à vis du venin de vipère, une action immunisante bien marquée. L'auteur a répété ses expériences avec deux nouveaux échantillons de cholestérine. L'un d'eux était de la cholestérine végétale, la carotte, et fondant à 136°; l'autre de la cholestérine extraite des calculs biliaires et fondant à 146°. Avec ces deux substances, d'origine différente, on peut conférer aux animaux l'immunité contre le venin. La fusion à 146° n'enlève pas à la cholestérine ses propriétés.

La substance blanche, entièrement formée de cristaux de tyrosine, retirée par M. G. Bertrand des tubercules de Dahlia, est très peu soluble dans l'eau, mais elle s'y divise en particules si ténues qu'elle reste en suspension dans le liquide auquel elle donne un aspect laiteux. Un tel mélange, dans la proportion de 1 pour 100, peut être inoculé facilement et sans danger sous la peau d'un cobaye à la dose de 2<sup>ce</sup> à 3<sup>ce</sup>. Il se produit un léger gonflement au point d'inoculation, mais il ne survient aucun accident général. L'injection intra-péritoneale est moins inoffensive : elle détermine un abaissement de température de quelques degrés; mais ce malaise est de courte durée et l'animal revient à l'état normal.

Les animaux qui ont reçu cette émulsion de tyrosine peuvent être éprouvés au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures avec une dose de venin mortel en cinq ou six heures pour les témoins : ils n'éprouvent pas de symptômes généraux d'envenimation, leur température ne s'abaisse pas; toutefois, quelques accidents locaux peuvent se manifester.

Il suffit de 5<sup>mg</sup> de tyrosine pour vacciner un cobaye, mais on comprend que l'immunité est plus ou moins forte et durable suivant la dose. En général, avec 10<sup>mg</sup> à 20<sup>mg</sup>, l'immunité est déjà très prononcée au bout de vingtquatre heures; elle peut durer encore après vingt-cinq

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 431, 31 janv. 1898.

jours; quelquefois cependant elle a disparu vers le quin zième jour.

Injectée en même temps que le venin, mais dans un point différent du corps, la tyrosine peut retarder la mort de plusieurs heures, mais elle n'est pas capable de l'empècher : elle n'est donc pas antitoxique. Elle n'est pas non plus un antidote chimique ; mélangée au venin, elle ne le détruit pas et le mélange est aussi toxique que le venin seul.

La tyrosine qui a servi à ces expériences peut être considérée, d'après la méthode de préparation employée. comme débarrassée de toute substance étrangère. D'autre part, la tyrosine animale, dans la préparation de laquelle toutes les substances albuminoïdes sont détruites, possède aussi les mêmes propriétés antivenimeuses que la tyrosine végétale. Ajoutons, dans le même ordre d'idées, que la tyrosine chauffée à 120° pendant vingt minutes ne perd pas ses propriétés immunisantes.

Done, la tyrosine peut être considérée comme un nouveau vaccin chimique du venin de vipère.

En ce qui concerne la tyrosine des tubercules de Dahlia, il est naturel de penser que le suc des tubercules où elle est en dissolution devait aussi se comporter comme un vaccin.

C'est, en effet, ce qui a lieu. Il suffit de 1<sup>cc</sup> à 2<sup>cc</sup> de ce suc fraîchement exprimé, pour vacciner un cobaye contre une dose mortelle de venin. Or, si la tyrosine seule agissait, il faudrait 10<sup>cc</sup> environ de ce suc, puisque. d'après M. Bertrand, la tyrosine s'y trouve dissoute dans la proportion de 0<sup>gc</sup>,5 par litre et qu'il en faut 5<sup>mgc</sup> pour produire l'état vaccinal. Il est donc probable que d'autres substances confèrent au suc de Dahlia ses propriétés antivenimeuses. La composition de ce suc est, du reste, très complexe, et son étude physiologique exige de nouvelles recherches. En attendant, il était intéressant de signaler ce fait comme le premier exemple connu d'un végétal dont le suc cellulaire est doué de propriétés immunisantes contre un venin.

## BIBLIOGRAPHIE

M. A. LAMBERT, pharmacien de l'Asile d'aliénés du Rhône, dont ce journal a publié au fur et à mesure l'étude critique des préparations galéniques de la Pharmacopée française, vient de terminer cet important travail et de le réunir en une brochure.

Nul doute que la Commission du Codex ne tienne un grand compte des judicieuses observations de notre distingué confrère (1).

Dictionnaire de Chimie industrielle; par MM. VILLON et. P. Guichard (2). — Le 17° fascicule vient de paraître: « de Engrais à Farine ».

Les articles: Engrais, Essences, Éthers, Explosifs sont traités avec détails. L'article: Falsification contient la législation sur les fraudes.

## SOMMAIRES DES PRINCIPAUX RECUEILS DE MÉMOIRES ORIGINAUX

Comptes rendus de l'Académie des Sciences. — 24 janvier 1898. — M. E. Blaise: Synthèse de l'acide térébique. — 31 janvier. M. I. R. Mourelo: Production du sulfure strontique phosphorescent. — A. Guillemare: Acide phyllocyanique et phyllocyanites.

Pharmaceutische Post, XXX, septembre à décembre 1897. — E. Senfi: Sur les lichens caractéristiques de l'écorce de Rhamnus Purshiana. — Jos. Moeller: Nouvelles recherches sur l'origine du storax. — Cas. Strzysowski: Empoisonnement par le phénol. — Jos. Moeller: Bois d'aloès et de linaloès.

Pharmaceutische Zeitung, XLII, septembre à décembre 1897 — Fr. Sibbers: Analyse de l'aluminium. — D' Aufrecht: Sur le vasogène iodé. — K. Dieterich: Sur l'essai quantitatif de la noix de kola et des extraits de kola. — Ed. Schaër: Nouvelles recherches sur la pâte de guarana. — F.

<sup>(1)</sup> Brochure de 115 pages. Association typographique, rue de la Barre (Lyon).

<sup>(2)</sup> Bernard Tignol, quai des Grands-Augustins, 53 bis, Paris.

Dietze: Sur les huiles essentielles de la Pharmacopée allemande. — D'
Schürmayer: Sur le vasogène. — H. Kunz-Krause: Centribution à l'étude
chimique des glycotannoïdes. — K. Dieterich: Sur la kolanine. — M. Klar:
Remarques sur les propriétés et l'essai du saccharate de fer soluble ainsi que
sur l'essai du perchlorure de fer à l'aide de la liqueur d'amidon. — A. Brestowski: Sur la somatose du lait.

Pharmaceutische Centralhalle, XXXVIII, septembre à décembre 1897. — J. Altschul: Réactions et réactifs; liste par noms d'auteurs. — E. Riegler: Nouveau dosage volumétrique de l'urée; nouveau dosage du sucre dans l'urine. — A. Eicheingrün: Sur le protargol. — G. Kassner: Recherches de traces de plomb dans le sucre de canne. — D' Schweissinger: Oxydation de l'huile phosphorée. — R. Tambach: Sur le dosage de la tannalbine. — A. Brestowski: Sur la tannone, nouvel antidiarrhéique. — Ad. Beythien: Sur la détermination de l'indice de saponifications à l'aide de l'alcoolate de soude.

Zeitschrif für physiologische Chemie, XXII, fasc. 6, 9 octobre 1897. — P. Nolf: Sur la recherche de l'acide carbonique. — Em. Abderhalden: Analyse quantitative du sang. — E. Nawratsky: Étude du liquide cérébrospinal. — Em. Häusermann: Assimilation du fer.

- XXIV, fasc. 1 et 2, 13 novembre 1897. J. Thesen: Sur la créatinine. E. Schultze: Transformation des matières albuminoïdes dans les plantes vivantes. E. Harnach: Substances passant dans l'urine après ingestion de tannin et d'acide gallique. Th. Panzer: Étude du dédoublement de la caséine par l'acide chlorhydrique. Fr. Hofmeister: Sur l'albumine de l'œuf iodée.
- Fasc. 3, 22 décembre 1897. A. Wroblewski: Sur la constitution chimique de la diastase. O. Folin: Simplification de la méthode d'Hopkin pour le dosage de l'acide urique. Ern. Pick: Recherches sur les matières protéiques. E. Schulze: Sur les produits de décomposition des matières protéiques tirées des semencee de conifères.

Archiv der Pharmacie [3], t. XXXV, fasc. 7, 15 octobre 1897. — H. Pommerchne: Oxydation de l'éthylthéobromine par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. — K. Gorter: Principes immédiats de la racine de Baptisia tinctoria. — H. Geiger: Étude des feuilles de jaborandi. — H. Beckurts et J. Troeger: Essence d'écorce d'angusture. — E. Schmidt: Salicine et ses dérivés. — L. Visser: Produits de substitution halogéniques de la salicine et de ses dérivés.

— Fasc. 8. 31 décembre 1897. — Th. van Waveren: Étude de l'hélicine. — J. Gadamer: Sur l'acide sinapique; sur l'origine de l'isosulfocyanate d'allyle de la racine de raifort. — E. Gildmeister et K. Stephan: Sur les huiles essentielles. — K. Schumann: Morphologie de quelques drogues — M. Kubli: Essai de la quinine. — H. Beckurts et J. Troeger: Sur l'essence d'écorce d'augusture.

Gazzetta chimica italiana, XXVII (II), fasc. 3, 30 septembre 1897. — G. Ampola et E. Garino: Sur la dénitrification. — G. Minunni: Nouvelles recherches sur l'isomérie des produits d'oxydation des hydrazones.

- Fasc. 4, 31 octobre. M. Fileti et A. de Gaspari: Action du zinc sur l'éther chlorométhylique. G. Fileti: Dérivés de l'acide béénique. C. Montemartini et D. Trasciatti: Dosage de la morphine dans l'opium. C. Montemartini: Action du chlore sur l'acide isovalérianique. G. Ciamician et P. Silben: Principes aromatiques de l'essence d'âche.
- Fasc. 5, 30 novembre G. Errera: Condensatiun de la cyanacétamide et du chloroforme. M. Denustedt: Simplification de l'analyse élémentaire organique. L. Sostegni: Sur la matière colorante des raisins rouges.

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Séance annuelle du 5 janvier 1898.

Compte rendu des travaux de la Société de Pharmacie pendant l'année 1897; par M. E. Guinochet (Suite) (1).

M. Patein a continué à nous entretenir de ses expériences sur les combinaisons de l'antipyrine.

Afin de démontrer expérimentalement que les phénols se combinent à l'antipyrine en se fixant sur l'azote 2 lié au groupe méthyle et le plus éloigné du carbonyle, il a fait réagir le naphtol-\$\beta\$, la résorcine, l'hydroquinone et l'acide salicylique sur la monomethylphenylpyrazolone dans laquelle l'azote 1 est identique à celui de l'antipyrine, tandis que l'azote 2 a des liaisons différentes dans les deux corps, et il a constaté qu'il n'y avait pas eu de combinaison. Il en conclut donc que : 1º la monométhylphénylpyrazolone ne se combine pas aux phénols à fonctions simples et à fonctions mixtes; 2° des deux atomes d'azote de l'antipyrine, l'azote 1 n'étant modifié en rien dans la monométhylphénylpyrazolone, c'est par l'azote 2 que l'antipyrine s'unit aux phénols; 3º l'existence de combinaisons de l'antipyrine avec les phénols est inconciliable avec une supposition de E. van Meyer, d'après

<sup>(1)</sup> Journ. de Parm. et de Chim. [6], VII, p. 149.

laquelle l'antipyrine pourrait être considérée et comme une sorte de bétaïne; l'azote 2 ne posséderait plus alors ses deux valeurs supplémentaires libres.

Dans l'étude qu'il a faite de l'action de l'antipyrine sur les aldéhydes, M. Patein a reconnu, en ce qui concerne l'aldéhyde formique, que le corps obtenu par Knorr et celui décrit en France sous le nom de formopyrine sont identiques; ce n'est pas, ainsi qu'on l'a dit, un corps résultant de l'union du formol et de l'antipyrine, analogue au chloralantipyrine; mais il résulte, ainsi que l'avait ādmis Knorr, de la combinaison d'une molécule de formol et de deux molécules d'antipyrine avec perte d'une molécule d'eau, et sa formule est:

M. Patein lui a donné le nom de diantipyrine-méthane et a préparé des corps analogues, avec toutes les aldéhydes, par le procédé général suivant: il mélange, dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, une molécule de l'aldéhyde et deux molécules d'antipyrine; au bout de quelques heures, le tout est pris en masse cristalline formée par un chlorhydrate que l'on décompose par l'ammoniaque; le corps, essoré et lavé, est soumis à une distillation dans l'alcool bouillant.

Dans toutes ces combinaisons, les propriétés de l'aldéhyde ont disparu, tandis que celles de l'antipyrine sont conservées.

M. Patein a pu obtenir ainsi un corps résultant de l'action du chloral sur l'antipyrine. Mais le chloral ne se combine pas comme l'éthanal, il se fixe toujours sur l'azote, comme l'a dit M. Béhal. En opérant dans l'acide sulfurique, au bain-marie à 100°, on obtient de la dihydrochloral antipyrine et non pas de la diantipyrinetrichloroéthane.

Enfin, M. Patein, dans un autre ordre d'idées, nous a fait part d'un travail sur la médication martiale. Il résulte de ses recherches: 1° que le fer à l'état normal sous forme de fer hématique et de fer de réserve, celui-ci localisé, est destiné à la reformation des globules rouges à mesure de leur destruction; 2° que les sels ferreux à acide organique se transforment, dans l'estomac, en chlorure ferreux sous l'influence du suc gastrique; 3° que. dans les associations du fer et du quinquina dans les pilules, il y a précipitation d'un tannate de fer, composé qui perd son insolubilité s'il se trouve en présence de glycérine; 4° quelle que soit la forme sous laquelle le fer est administré, il va se fixer dans le foie, où il s'assimile et concourt à la reformation d'hémoglobine.

M. Grimbert a continué ses études de microbiologie.

Dans un premier travail intitulé: Sur les diverses variétés du pneumobacille de Friedländer isolées de l'eau, il décrit quatre nouvelles variétés de ce pneumobacille qu'il étudie comparativement avec le pneumobacille dont il s'est déjà occupé antérieurement. Ces microbes ont été isolés de l'eau par la méthode de Péré, c'est-à-dire après plusieurs passages en bouillon phéniqué et cultures sur la gélatine. Sur ce dernier milieu, ils présentent l'aspect de colonies rondes et saillantes d'un blanc mat, se distinguant ainsi des colonies de coli-bacille, toujours un peu irrégulières et légèrement brunâtres par transparence, quand elles n'affectent pas la forme classique de l'île de glace. Sur gélatine, en piqure, ils donnent une culture en forme de clou; sur gélose, une trace épaisse et glaireuse, et sur pomme de terre une culture abondante, parfois bulleuse.

Sous le microscope, ils ont la forme de petits bacilles courts, entourés d'une auréole très nette dans les cultures sur gélose. Ils ne se colorent pas par la méthode de Gram. Cultivés dans une solution de peptone, ils ne donnent pas d'indol.

Ils sont pathogènes, à l'exception d'un seul, pour la souris.

On voit que l'aspect des cultures, la forme microscopique, l'action pathogène de ces microbes ne permettent pas de les différencier. Seules, les propriétés chimiques conduisent surement au résultat.

M. Grimbert a étudié l'action de ces microbes à la température de 36° sur la solution aqueuse des corps suivants: lactose, saccharose, glucose, glycérine, mannite, dulcite, dextrine. Sans entrer dans le détail des expériences, rappelons seulement les résultats les plus saillants:

1º Tous ces bacilles encapsulés, isolés de l'eau, ont fait fermenter la glycérine, ce qui les distingue immédiatement du pneumobacille de Friedländer décrit par Frankland. Ils font tous fermenter le lactose, le saccharose, le glucose et la mannite avec plus ou moins d'énergie; deux ne font fermenter ni la dulcite ni la dextrine.

2º Tous donnent de l'acide lactique gauche avec la glycérine et de l'acide succinique avec le lactose. Un seul donne de l'acide formique avec la glycérine. Enfin, tous donnent de l'alcool éthylique et de l'acide acétique. Mais les proportions de ces différents corps ne sont pas les mêmes, quand on passe d'un pneumobacille à un autre.

Toutefois, comme le remarque M. Grimbert, les différences observées soit dans la virulence, soit dans la coagulation du lait, ainsi que celles signalées dans la fermentation des sucres, ne peuvent être considérées comme suffisantes pour créer des espèces distinctes : ce sont tout au plus de simples variétés d'un même microbe. Ce qui est vrai pour le pneumobacille de Friedländer l'est aussi pour le bactérium coli, dont on a décrit plusieurs variétés, les unes, par exemple, faisant fermenter le saccharose, et les autres, en plus grand nombre, ne l'attaquant pas.

Il semble bien, par contre, qu'on puisse considérer comme deux espèces nettement distinctes le pneumobacille de Friedländer et le bacterium coli. En effet, ce dernier microbe donne, dans les solutions de peptone, de l'indol et ne fait pas fermenter la glycérine, tandis que le pneumobacille ne donne jamais d'indol et fait fermenter la glycérine.

Dans un second travail, fait en commun avec M. Ficquet, M. Grimbert nous a décrit un microbe isolé à l'état de pureté d'une fermentation anaérobie de tartrate de chaux mise en train au moyen de quelques gouttes d'une macération végétale abandonnée à elle-même à l'étuve sans précautions spéciales.

Ce microbe, qu'ils ont dénommé Bacillus tartricus, est un petit bacille de 1 à 2 µ de long, doué de mouvements très vifs, se décolorant par la méthode de Gram. C'est un anaérobie facultatif. Sur bouillon: trouble rapide, voile granuleux se disloquant facilement; dépôt muqueux, pas d'odeur. Sur plaques de gélatine : colonies ressemblant à celles du coli-bacille, à bords irréguliers, peu découpés; liquéfaction très lente du dixième au quinzième jour. Sur gélatine en piqure : trace finement granuleuse. Sur gélose : trace mince, glacée, transparente, s'étalant en quelques jours sur toute la surface de la gélose. Sur pomme de terre: trace jaunâtre en saillie; la pomme de terre prend une coloration foncée en vieillissant. Pas d'indol dans une solution de peptone. Coagulation du lait vers le huitième jour. Empois d'amidon pas liquéfié. Albumine cuite pas digérée. Les nitrates sont transformés en nitrites.

Ce microbe attaque le glucose, le saccharose, le lactose, le maltose, la mannite, la dextrine, mais non la dulcite et la glycérine. Enfin, c'est un ferment actif du tartrate de chaux, avec lequel il donne les acides acétique, succinique, carbonique et de l'hydrogène, sans trace d'alcool.

Ces résultats différencient donc nettement le bacillus tartricus des autres ferments tartriques déjà décrits.

La pureté du chloroforme anesthésique! Voilà une question bien souvent traitée dans le sein de notre Société et qui a cependant fourni à notre collègue, M. Béhal, et à son collaborateur, M. François, l'occasion d'un travail très original et fait avec la plus grande précision, travail qui est destiné à donner au pharmacien de nouvelles armes

pour la constatation de la pureté d'un corps aussi important que le chloroforme.

Ces messieurs rappellent d'abord les essais multiples indiqués par le Codex. Malheureusement, aucun chloroforme du commerce ne répond victorieusement à tous ces essais. Est-ce la faute du chloroforme? est-ce la faute du Codex? C'est, ce qui n'est pas pour nous causer un très grand étonnement. la faute du Codex. Par exemple. celui-ci indique 60°.8 comme point d'ébullition du chloroforme: aucun chloroforme du commerce ne bout à cette température. La limpidité du chloroforme ne devrait pas être altérée par un abaissement de température, tous les chloroformes du commerce cristallisent plus ou moins entre  $-20^{\circ}$  et  $-40^{\circ}$ . Le chloroforme ne devrait pas verdir l'acide chromique cristallisé et devrait rester incolore au contact d'un cristal de fuschine ou de binitrosulfure de fer; tous présentent avec ces réactifs des phénomènes de coloration.

D'où viennent ces différences? MM. Béhal et François. par une série de recherches expérimentales très délicates et très élégantes dont vous vous rappelez les détails trop longs à consigner ici, nous l'ont appris. C'est que ces réactions du Codex, indiquées pêle-mêle avec celles destinées à révéler les impuretés du chloroforme, ne s'appliquent qu'à la présence de traces d'eau et d'alcool. Or. non seulement ces deux corps ne doivent pas être considérés comme des impuretés, mais il est absolument impossible de posséder du chloroforme ne les contenant pas, puisque, d'une part, très peu de temps après sa préparation, le chloroforme, si court qu'ait été le temps de son contact avec l'air, renferme assez d'eau pour être décelable, par exemple, à la fuchsine. D'autre part, nous savons tous que le chloroforme absolument privé d'alcool, s'altère très rapidement au contact de l'air et sous l'influence de la lumière solaire, en donnant, entre autres produits, un gaz à odeur suffocante, l'oxychlorure de carbone. Il est donc nécessaire, pour en assurer la conservation, d'v ajouter un peu d'alcool, ainsi que nous l'ont appris les travaux classiques de MM. Regnauld et Villejean. Grâce à la grande autorité de notre savant collègue, M. Marty, cette pratique a été introduite dans les hôpitaux militaires.

Il est bon de rappeler, avant de donner les conclusions de MM. Béhal et François, que les huit chloroformes du commerce sur lesquels ont porté leurs recherches ne contenaient que des traces d'eau et d'alcool (3<sup>cc</sup> à 12<sup>cc</sup>,5 par litre ou 1<sup>gc</sup>,58 à 6<sup>gc</sup>,61 par kilogramme), et qu'à part ces deux corps, ils étaient chimiquement purs.

Voici comment ces messieurs proposent de formuler à l'avenir l'essai du chloroforme :

Première partie. — Le chloroforme doit avoir une odeur suave et ne pas laisser d'odeur désagréable après évaporation sur un papier Berzélius. Il doit être neutre au tournesol et ne pas précipiter le nitrate d'argent en solution aqueuse à froid, ni le réduire à chaud. Agité énergiquement avec l'acide sulfurique, ce dernier ne doit pas se colorer, même au bout d'un certain temps. Il ne doit pas se colorer non plus si on le soumet à l'ébullition avec la potasse solide.

Deuxième partie. — Le chloroforme privé de son alcool par l'acide sulfurique, doit passer entièrement à la distillation à 60°,8 sous la pression ordinaire. Le chloroforme ainsi distillé doit avoir une densité de 1500 à + 15° ou, ce qui serait plus commode à vérifier, de 1523 à 0°. Il ne doit pas cristalliser par un refroidissement de — 40°. Il ne doit pas se colorer au contact de l'acide chromique cristallisé et du dinitrosulfure de fer solide.

Espérons que la Commission officielle du Codex voudra bien s'inspirer du travail de MM. Béhal et François de façon à permettre aux pharmaciens d'acquérir la conviction qu'ils livrent du chloroforme absolument pur aux chirurgiens, mais n'espérons pas que ceux-ci cesseront d'incriminer ce médicament, quand ils auront éprouvé quelque déboire pendant la chloroformisation.

M. Moureu, l'un des membres les plus laborieux de

notre Société, nous a, comme par le passé, tenu au courant de ses travaux de chimie organique.

Il nous a signalé un cas assez singulier de formation de tribromure de phosphore. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de camphre monobromé et d'anhydride phosphorique, une réaction complexe se déclare. Il se dégage des gaz en abondance, en même temps qu'il distille un liquide fumant très fortement à l'air. La portion bouillant entre 160° et 180° est constituée en grande partie (40 à 50 p. 100) par du tribromure de phosphore.

En collaboration avec M. A. Chauvet, M. Moureu a obtenu, directement et avec de bons rendements, le propénylanisol de Perkin

$$C^{\bullet}H^{\bullet} < CH = CH - CH^{\bullet}(4),$$

identique à l'anéthol des essences d'anis, de fenouil, etc., en chauffant à reflux un mélange d'aldéhyde anisique, d'anhydride propionique et de propionate de soude sec. La méthode a pu être généralisée; elle a permis de préparer, notamment, deux homologues de l'anéthol, le parabuténylanisol avec l'aldéhyde anisique, l'anhydride butyrique et le butyrate de soude, et le paraisopenténylanisol avec l'aldéhyde anisique, l'anhydride isovalérique et l'isovalérate de soude.

L'anéthol et ses homologues ont tous l'odeur d'anis, qui paraît tenir : 1° à la position en para de la chaîne hydrocarbonée par rapport au groupement OCH<sup>3</sup>; 2° à la structure particulière de cette chaîne non saturée

$$-CH = CH - R$$
.

M. Moureu a obtenu la vératrylènediamine en réduisant le dinitrovératrol, préparé lui-même en nitrant le vératrol à 0° au moyen de l'acide nitrique fumant. La vératrylènediamine

fond à 131°-132°. C'est une diamine ortho. Elle fournit, avec la phénanthrènequinone, une phénantrazine fondant à 135°; avec l'acide acétique, une éthénylamine fondant vers 170°. La vératrylènediamine, chose curieuse, est très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'éther.

M. Moureu montre ensuite que, dans l'acide nitrique fumant sur le vératrol, c'est toujours en position ortho que tendent à se placer les deux groupements AzO² du dinitrovalerol qui prend naissance. Si l'on raisonne d'après les cas analogues déjà étudiés (dinitrogaïacol et dinitrodiacétylpyrocatéchine), ce résultat est contraire aux prévisions d'après lesquelles les deux groupements auraient du se placer en méta, l'un par rapport à l'autre, et non en ortho.

Enfin, dans une quatrième communication, M. Moureu nous a dit qu'ayant fait réagir le bromure d'éthylène C'H'Br' sur l'aldéhyde protocatéchique

en présence d'un alcali, il avait obtenu l'éther éthylénique correspondant

Cette aldéhyde nouvelle, qui se trouve être l'homologue immédiatement supérieur du pipéronal et que, pour cette raison, M. Moureu désigne sous le nom d'homopipéronal, cristallise dans l'eau bouillante en très belles aiguilles blanches légères, soyeuses; ce corps est lentement entraînable par la vapeur d'eau, fond à 50°-51°,5 et distille sans décomposition à 298°-299°. Il possède une odeur fine et agréable, rappelant celle du

Journ. de Pharm. et de Chim., 6º SERIE, t. VII. (15 février 1898.)

pipéronal naturel. Ce composé n'a pas encore été rencontré dans la nature.

M. Julliard nous a apporté souvent, dans nos discussions, les fruits de sa longue expérience de praticien consommé et consciencieux.

C'est ainsi qu'il nous a fait remarquer que si l'acide acétique officinal doit, d'après le Codex, contenir 50 p. 100 d'acide acétique cristallisable, celui du commerce n'en renferme jamais que 40 p. 100. Avis aux rédacteurs du nouveau Codex.

Il nous a lu plus tard une note sur la préparation des eaux distillées dans laquelle il s'élève contre la proposition faite par M. A. Lambert dans un rapport présenté à la Société de pharmacie de Lyon, d'admettre la préparation des eaux distillées au moyen des essences. Il montre, par quelque exemples bien choisis, les eaux distillées de fleurs d'oranger, de rose, de menthe, de mélilot, que les eaux préparées avec les essences ne seraient pas identiques à celles préparées par distillation avec la plante fraîche ou même sèche; puis, que d'incertitudes dans le produit obtenu, puisqu'on ne pourrait calculer exactement la quantité d'essence restée en dissolution dans l'eau et celle arrêtée par le filtre. Et il en conclut que la commission du Codex ferait bien de maintenir la préparation des eaux distillées aromatiques telles qu'elle est indiquée au Codex actuel. Nous ne pouvons, je crois, que nous associer à ces sages conclusions.

Enfin, M. Julliard, nous a donné d'utiles conseils sur la préparation de la limonade au citrate de magnésie, et surtout son mode de conservation par la pasteurisation.

M. Planchon, notre sympathique secrétaire général, qui est, on peut le dire, l'âme de notre Société, trouve encore, malgré ses multiples occupations, le temps de se faire l'historiographe de l'École et de la Société de pharmacie de Paris; et, à notre grande satisfaction comme pour notre réelle instruction, il évoque devant nous les efforts dépensés par nos vénérables ancêtres pour créer, au milieu de quelles difficultés et avec quelle admirable

ténacité, l'enseignement multiple dont peuvent profiter les étudiants en pharmacie de la fin du XIX° siècle. Successivement, M. Planchon nous a fait assister à la formation du Jardin des Apothicaires, à la tenue de ces mêmes apothicaires dans les cérémonies de parade, et, enfin, à la création de l'enseignement de l'histoire naturelle des médicaments, puis de la chimie au Jardin et au Collège des apothicaires, faisant l'histoire de chacune des chaires existant actuellement. Cette connaissance de l'histoire de notre École ne peut qu'augmenter notre reconnaissance pour les maîtres disparus qui, aussi bien par leurs travaux personnels et par leur enseignement que par leur dignité, ont élevé peu à peu le niveau scientifique et moral de l'École de pharmacie de Paris.

En dehors des communications des membres résidents de notre Société, que je viens de rappeler devant vous, un certain nombre de correspondants et de membres étrangers ont bien voulu nous adresser leurs travaux. Je ne puis que vous citer les titres de leurs Mémoires:

MM. Georges: Sur une nouvelle variété d'albumine trouvée dans une urine:

Barillé: Sur le phosphate bicalcique;

Denoix: Essai des sulfovinates

Boulanger-Dausse: Action du gaïacol sur la germination des spores de l'Aspergillus fumigatus;

Blaise: Remarques au sujet des réactions colorées de la quinine;

**Debuchy**: Note sur la préparation des sparadraps médicamenteux;

Lépinois: Action de l'iode sur les matières albuminoïdes; Recherche de l'urobiline en présence des pigments biliaires.

Chevretin: Du danger que présentent les vases en cristal pour la stérilisation des sérums artificiels:

Coreil: Examen d'un faux café;

Tardy: Note sur l'essence de fenouil amer;

**Pesier**: Instruction pour le dosage de la soude dans les potasses;

G. Mingaud: Note sur la perte de poids à l'air du castoréum du Gardon;

Comère: Notes sur quelques algues de l'eau sulfureuse du Castera-Verduzan (Gers);

Terrat : Sur l'essai de la diastase de l'orge;

L. Planchon: Note sur le Diplotaxis erucoïdes;

Pannetier (de Commentry): Notes sur quelques formes médicamenteuses (cachets et capsules, tablettes, etc.);

Astruc: Sur les glycérophosphates;

**Hérissey**: Sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaïne.

Un certain nombre d'ouvrages, dus à la plume de nos collègues, ont été offerts par ceux-ci:

Deux fascicules du tome II du Dictionnaire de chimie industrielle, de Villon et Guichard.

Le Dictionnaire des falsifications, de Chevalier et Baudrimont, nouvelle édition, par M. Héret;

Le tome II du Traité de chimie organique, de M. Béhal: La Pratique pharmaceutique, par MM. Julliard et Paul Fumouse.

M. Roques, l'un des deux lauréats de la médaille d'or de 1896, nous a fait parvenir un échantillon de camphre brut provenant du Tonkin.

Cette présentation d'échantillon m'a remis en mémoire l'époque où le vénérable M. Stanislas Martin ne manquait jamais, à chacune de nos séances, d'apporter quelques substances intéressantes et contribuait ainsi à augmenter la richesse des collections de matière médicale de l'École.

Après le compte rendu des travaux scientifiques qui ont alimenté nos séances, il me reste à vous parler, en quelques mots, de la vie professionnelle de notre Société. J'ai tout d'abord à vous rappeler la perte cruelle que nous avons faite de deux membres qui ont tenu une place des plus importantes dans notre Société, de deux anciens présidents, MM. Vée et Bourgoin.

M. Sonnerat, notre président actuel, s'est fait un devoir de représenter la Société à leurs obsèques et d'envoyer à leurs familles ses sincères compliments de condoléance. M. Prunier a rendu, à la mémoire de M. le professeur Bourgoin, un dernier hommage dans un discours que vous vous rappelez tous, au nom de l'École supérieure de pharmacie et au nom de la Société de pharmacie.

Nous avons nommé comme membres résidents M. Sonnié-Moret dans la séance d'avril, et M. Moreigne dans celle de novembre.

Sur les propositions des deux commissions chargées d'examiner les mémoires déposés pour le concours des prix de thèses, vous avez décidé de décerner la médaille d'or, section des sciences physiques, à M. Dufau et la médaille d'or, section des sciences naturelles, à M. Dethan.

Deux congrès internationaux ont, cette année, attiré votre attention.

Un congrès international de pharmacie tenu à Bruxelles, où vous aviez délégué MM. Petit, Crinon, Viron et Patein.

MM. Crinon et Viron nous ont, dans une de nos séances, parle des fait les plus saillants qui s'y sont passé, et M. Petit a publié un compte rendu détaillé de ce congrès dans le Journal de Pharmacie. Vous avez vu que des questions du plus haut intérêt, aussi bien au point de vue scientifique qu'au point de vue professionnel, y ont été débattues. Laissez-moi vous rappeler, entre autres, la question toujours soulevée et jamais résolue de la pharmacopée universelle, dont le principe a été une fois de plus acclamé; le vote d'une proposition demandant que les dénominations des médicaments ne puissent faire l'objet d'une propriété privative, ni constituer à elles seules une marque de fabrique; des résolutions, ayant pour but d'unifier les méthodes de dosage des médicaments et de fixer leur teneur en principes actifs; une série de vœux concernant l'enseignement théorique et pratique de notre profession; la question des spécialités a été aussi, c'est le cas de le dire, agitée. Enfin, Messieurs, il a été décidé que le neuvième Congrès international de pharmacie se tiendrait à Paris en 1900, sur l'invitation qui en a été faite au nom de l'Association générale des pharmaciens de France par M. Petit, du Syndicat des pharmaciens de la Seine par M. Crinon, de plusieurs sociétés de province par M. Collard, et de la Société de pharmacie de Paris par M. Viron; nous vous rappellerons que notre société avait pris cette résolution à l'unanimité dans sa séance du mois de juillet.

Le second Congrès international, dont je dois vous rappeler l'existence, est le douzième congrès de médecine qui a été tenu à Moscou; il a mérité, à deux points de vue surtout, d'attirer notre attention : d'abord, par l'accueil tout spécialement chaleureux et quelque peu prémédité avec lequel nos confrères russes ont accueilli nos délégués, MM. Bourquelot, Collin, ainsi que M. Vaudin, notre correspondant national et ensuite parce que, pour la première fois, on avait créé dans un congrès international de médecine, une section spéciale de pharmacognosie et de pharmacie, et cela, il faut le dire, grâce aux efforts persévérants de M. le professeur Tikhomirof. C'est M. Bourquelot qui s'est chargé de nous rendre compte de ce congrès dans une de nos séances et dans une série d'articles parus dans le Journal de Pharmacie. Outre de très nombreuses communications scientifiques, il v a été naturellement question de la pharmacopée universelle; cette pauvre pharmacopée universelle est toujours universellement adoptée, mais elle ne peut jamais aller plus loin. A Moscou, comme à Bruxelles, on a été d'accord pour demander l'unification des procédés de préparation et des méthodes de dosage des médicaments; pour discuter, mais cette fois sans se mettre d'accord, les questions de scolarité et de législation pharmaceutiques.

L'année 1897 aura vu, en dehors de ces deux congrès internationaux, se produire un fait tout particulièrement intéressant pour notre profession, je veux parler de la nomination d'une nouvelle commission officielle chargée de la revision du Codex. Faisons remarquer que sur les quatorze membres de cette commission, huit sont des pharmaciens et que ces huit phar-

maciens font partie de la Société de pharmacie de Paris.

Et rappelons à ce propos que notre société va être appelée, dans l'année qui s'ouvre actuellement, à fournir son contingent important au travail de la revision du Codex. C'est une heureuse coïncidence que celle qui fera présider nos séances par le professeur de pharmacie galénique de l'École de Paris, appelé nécessairement à avoir une voix autorisée dans la commission officielle.

Vous avez pu prendre connaissance, dans le numéro du 15 décembre 1897 du Journal de Pharmacie, de la répartition des membres de notre société entre treize sous-commissions, ainsi que de la nature du travail assigné à chacune de ces sous-commissions.

Émettons le vœu que la commission officielle veuille bien s'inspirer le plus possible du travail de la Société de pharmacie de Paris.

Il est enfin un sujet sur lequel nos sentiments sont unanimes et qui semble actuellement en bonne voie, c'est la glorification de Pelletier et Caventou! Tout ce qui touche à la médecine et à la pharmacie, sociétés savantes, syndicats professionnels et particuliers, est aujourd'hui en mouvement pour rendre à la mémoire de ces deux pharmaciens, véritables bienfaiteurs de l'humanité, un hommage digne de la grande découverte à laquelle ils ont attaché leur nom.

Je voudrais, pour finir, vous laisser, Messieurs, sur une bonne impression, en vous rappelant les succès remportés par quelques-uns de nos membres.

M. le professeur **Prunier** s'est trouvé tout désigné par sa haute situation scientifique, pour occuper le poste de Directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux civils, qui a toujours eu à sa tête des hommes considérables : Soubeiran, Regnauld, Baudrimont et Bourgoin. Peut-être pourrons-nous faire remarquer que tous appartenaient à notre compagnie, dont ils avaient été les présidents.

Nous pouvons, avec notre sympathique collègue, M. Bourquelot, marquer l'année 1897 parmi les années heureuses pour lui! Il a été nommé professeur de phar-

macie galenique à l'École de pharmacie, et l'on peut dire, à l'unanimité des suffrages non seulement de ses collègues à l'École, mais aussi de tous ses confrères, aussi bien de la Ville que des hôpitaux, et même de tous les étudiants qui ont accueilli cette nomination avec une véritable joie. Tout le monde a senti que c'était la juste récompense des nombreux et beaux travaux par lesquels il s'est fait connaître, et tout le monde a compris aussi, et c'est peut-être cela qui permet d'expliquer l'unanimité de la satisfaction, que le nouveau professeur de la chaîre de pharmacie galénique était homme à ne pas se désintéresser des questions professionnelles touchant les pharmaciens.

Ce sont les beaux travaux dont je parlais plus haut qui lui ont ouvert, et cette fois encore à l'unanimité, les portes de l'Académie de médecine.

C'est tout cela, et un peu aussi les sentiments d'affectueuse sympathie qu'il a su s'attirer parmi nous, qui l'ont fait désigner comme président de notre société pour 1898.

C'est assurément un titre modeste à côté des deux précédents; mais je suis persuadé que ce n'est pas un de ceux qui lui auront été le moins sensible, car il a montré combien il était attaché à notre compagnie en la tenant au courant de tous ses travaux et par l'assiduité qui ne lui fait manquer aucune de nos séances.

Au commencement de l'année 1897, M. Bocquillon avait été nommé officier de l'instruction publique, et c'est avec un véritable plaisir que nous venons d'apprendre la nomination de M. le professeur Bouchardat, comme chevalier de la Légion d'honneur.

M. Planchon a été nommé membre associé de l'Académie Royale de Médecine de Belgique et membre de la Société Royale de Botanique de Londres.

Enfin, notre nouveau collègue M. Moreigne vient d'obtenir un prix de l'Académie de médecine.

En terminant cet exposé, je tiens à vous adresser, mes chers collègues, tous mes remerciements pour l'honneur que vous aviez bien voulu me faire en m'appelant au poste de secrétaire annuel, et à vous présenter toutes mes excuses pour la lecture que je viens de vous infliger.

#### Séance du 2 février 1898.

PRÉSIDENCE DE M. BOURQUELOT, PRÉSIDENT.

La séance est ouverte à deux heures.

La correspondance imprimée comprend: Pharmaceutical Journal; — American Journal of Pharmacy; — Maladies de la nutrition; — Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; — Journal de pharmacie et de chimie; — l'Union pharmaceutique; — El Tabaco en Cuba; — Bulletin de la Société du Sud-Est; — Bulletin de l'Association française de l'avancement des sciences; — Bulletin de la Chambre syndicale des pharmaciens de la Seine; — l'Intermédiaire des biologistes.

La correspondance manuscrite: Invitation de l'Association française de l'avancement des sciences pour les conférences de 1898; invitation au Congrès d'hygiène et de démographie, en avril 1898, à Madrid.

Présentations: M. Guichard présente le fascicule 17 du deuxième volume de son Dictionnaire de chimie industrielle.

- La Société de pharmacie de la Grande-Bretagne envoie son Annuaire.
- M. Planchon rectifie le procès-verbal de la précédente séance en disant que M. Burcker, quittant Paris, passe de droit membre correspondant sans qu'il y ait lieu de voter. En conséquence, une place de membre titulaire se trouve vacante.

La vacance est déclarée ouverte, et les candidats auront deux mois, à partir du 2 février 1898, pour faire acte de candidature.

M. Bourquelot a étudié la liste des membres correspondants étrangers de la Société et a constaté qu'il y avait des erreurs; la liste se compose de 135 membres, dont

14 seulement furent admis dans les vingt dernières années. Il propose que la liste soit rectifiée en maintenant seulement ceux qui furent élus dans les vingt-cinq dernières années et ceux qui, élus avant cette date, sont notoirement connus.

La liste comprendra les noms et adresses des membres correspondants, ainsi que l'année de l'élection.

La Société adopte cette proposition et vote, comme addition à la liste des correspondants étrangers, l'admission de plusieurs pharmaciens qui ont assisté aux Congrès de Bruxelles et de Moscou, ce sont :

M. le professeur Davidof, à Varsovie;

M. le professeur Poehl, à Saint-Pétersbourg;

M. O. Wetterholz, président de la Société de Pharmacie de Saint-Pétersbourg;

M. Bélohoubeck, professeur à l'Université de Prague;

M. le professeur Ranwez, à Louvain;

M. Derneville, président de la Société royale de pharmacie de Bruxelles;

M. Bourquelot annonce que la Commission du Codex a terminé ses travaux préliminaires pour la Pharmacie galénique; elle s'est inspirée de la consultation demandée aux sociétés de pharmacie de province. Il pense que le moment est venu pour la Société de Pharmacie de Paris de s'occuper activement de la question et il espère que les commissions pourront bientôt apporter leurs rapports. Après l'échange de plusieurs observations entre les membres, il est convenu que dans la liste des commissions qui a paru dans le Journal de pharmacie et de chimie, les noms ayant été placés par ancienneté, le premier nom sera celui du président de la commission et le dernier celui du secrétaire.

M. Bourquelot consulte la Société de Pharmacie pour savoir si elle désire voir figurer au Codex une liste de doses maxima des médicaments actifs. Cette liste figure dans le formulaire militaire et dans presque toutes les pharmacopées étrangères. Après échange d'observations entre MM. Crinon, Julliard et Champigny, la Société de

Pharmacie vote, à l'unanimité moins une voix, l'addition au Codex de la liste des doses maxima des médicaments.

- M. Bougarel lit deux notes de MM. Adrian et Trillat, l'une sur le dosage des phosphoglycérates, l'autre sur l'acide glycérophosphorique; il présente diverses combinaisons de cet acide avec des bases organiques et annonce pour la prochaine séance une note sur ces composés et leur mode d'obtention.
- M. Béhal ajoute que M. Moncour, de Boulogne, lui a présenté, il y a quelques mois, un glycérophosphate de quinine; c'est un glycérophosphate basique de quinine, très soluble dans l'alcool chaud et soluble vers 157°.
- M. Leidié présente, au nom de M. Brisemoret, une note sur le mode d'administration de la théobromine.

Celle-ci se dissout dans les solutions aqueuses de certains sels à réaction alcaline, et en particulier dans le phosphate trisodique.

Cette solution aqueuse présente les caractères d'une combinaison définie et a l'avantage de n'être ni caustique ni altérable comme les solutions dans la soude ou dans l'eau de chaux.

- M. Patein croit que la dose de 4<sup>gr</sup> de phosphate à ajouter aurait peut-être une action thérapeutique exagérée.
- M. Ch. Moureu a étudié l'action de l'oxychlorure de carbone sur le camphre sodé; c'est la formation d'acide camphocarbonique par fixation d'acide carbonique sur le camphre sodé (Baubigny), qui l'a engagé à faire cette étude. Lorsqu'on traite la solution toluénique du camphre sodé par le phosgène également en solution toluénique, il y a immédiatement réaction à froid. Après distillation du toluène et entraînement du camphre en excès par la vapeur d'eau, on obtient un résidu solide, insoluble dans les alcalis, lequel, purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool à 95°, se présente sous la forme de paillettes blanches, très légères, fusibles à 219°-220° (corr.), sublimables sans décomposition, lévogyres en solution dans le toluène à 4 p. 100 [ $\alpha_0 = -16^{\circ},27'$ ], et répondant, d'après l'analyse, à la formule brute  $C^{21}H^{24}O^{3}$ . Ce sont

là les caractères, au pouvoir rotatoire près, du carbonate de bornéol CO CO¹º H¹¹, déjà rencontré par M. Hallet parmi les composés ascessoires qui se forment dans l'action du chlorure de cyanogène sur le camphre sodé. Entre l'oxychlorure de carbone et le camphre sodé, le carbonate de bornéol prend naissance par suite de la présence du bornéol sodé C¹º H¹¹ONa dans le camphre sodé brut. Dans quelques conditions que l'auteur ait opéré, il n'a pu réussir à isoler un produit quelconque résultant de l'action du phosgène sur le camphre sodé proprement dit C¹º H¹⁵ONa, lequel résiste, d'ailleurs, ainsi que l'auteur s'en est assuré, aussi bien à l'action des chlorures d'acides qu'à celle des anhydrides d'acides.

M. Planchon presente un travail de M. le D'O'Follo-well sur la gaïacyl.

M. Planchon présente, au nom de M. G. Dethan, des échantillons de Polygalacées du Vénézuéla et un travail sur la structure et la forme de ces Polygalacées.

M. Planchon donne lecture de son travail sur l'histoire de l'enseignement de la pharmacie galénique à l'École de pharmacie de Paris. Cette lecture, très intéressante et très documentée, est saluée par les applaudissements de la Société.

M. Patein présente à la Société de pharmacie les travaux du Congrès international de chimic appliquée et dépose sur le bureau les sept volumes de compte rendu de ce Congrès. M. Patein, ayant été délégué de la Société de pharmacie, a remarqué que les travaux concernant la pharmacie ont été très bien analysés.

M. Portes présente, au nom de M. Capdeville, d'Aix, associé national, une traduction d'un travail de M. V. Ghirone, professeur de pharmacologie expérimentale à Padoue, sur les aromes et les parfums et leur influence sur l'homme et la société.

M. Champigny, rapporteur de la commission des finances, donne lecture de son intéressant rapport, qui constate l'état prospère des finances et demande à la Société de voter des félicitations à M. Leroy, trésorier. La Société vote, à l'unanimité, les conclusions du rapport de M. Champigny, et adresse à M. Leroy ses remerciements.

La séance est levée à quatre heures.

H. Bocquillon.

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 12 janvier 1898. — Présidence de M. Pouchet. M. Courtade, à propos de la communication de M. Gallois sur le traitement du lymphatisme, critique le rapport constant que M. Gallois prétend établir entre le lymphatisme et les végétations adénoïdes. Si tous les scrofuleux ont des manifestations rhino-pharingiennes, l'inverse n'est pas vrai : tous les adénoïdiens ne sont pas des scrofuleux. L'hérédité joue un rôle capital dans l'étiologie du lymphatisme.

M. Le Gendre s'attache à démontrer que la scrofule est bien une maladie distincte, différente de la maladie de Meyer. Chez les scrofuleux, la question des végétations adénoïdes n'est qu'accessoire, puisque, après leur ablation, le tempérament continue à évoluer. En enlevant les végétations, on ne transforme pas le malade; bien plus, on peut créer à volonté des scrofuleux, en privant d'air, de soleil et d'une alimentation tonique des enfants non porteurs de végétations adénoïdes.

M. Desnos lit une communication sur la médication générale dans la tuberculose génito-urinaire. La médication générale est le plus souvent la seule applicable, et à elle seule elle peut donner des résultats inespérés. Le climat doit être différent, suivant qu'il s'agit de tuberculose génitale ou de tubecrulose urinaire. Dans le premier cas, le bord de la mer est très favorable; dans le second, on préférera la plaine, ou, s'il n'y a pas de tendance aux hématuries, la montagne.

Si la tuberculose est génitale, l'alimentation sera

tonique et reconstituante; si elle est urinaire, il faudra exclure les aliments irritants.

Comme médicaments, le quinquina et les produits créosotés sont les plus efficaces.

Séance du 26 janvier 1898. — M. Sanné, à propos du rapport de M. Gallois sur le traitement du lymphatisme, recommande, pour empêcher le lymphatique de devenir scrofuleux ou tuberculeux, l'hygiène alimentaire (interdiction des aliments excitants ou de digestion difficile, sucreries, charcuterie), l'aérothérapie ou la climatothérapie, associées à l'administration de médicaments toniques (huile de foie de morue, quinquina, colombo, iode, phosphates). En été, les thermes sulfureux ou chlorurés sodiques sont indiqués, ainsi que le séjour en montagne.

M. Créquy insiste particulièrement sur certaines précautions hygiéniques qu'il faut faire prendre aux malades: tout le monde ne peut pas se déplacer et vivre au grand air. A Paris, les logements exigus et défectueux qu'habitent les petits ménages sont souvent rendus plus défectueux encore par certaines habitudes, comme la pose de bourrelets aux portes et la fermeture des trappes de cheminée.

Il y aurait lieu de recommander aux architectes d'empêcher que la trappe puisse être fermée complètement, pour que l'aération se fasse malgré le locataire.

- M. Pouchet rappelle qu'à l'Exposition de 1889 on a pu admirer des modèles de maisons hygiéniques. Malgré leur utilité, ces beaux projets sont malheureusement restés dans les cartons.
- M. Gallois fait une communication sur l'emploi des gelées à l'agar-agar en dermatologie. Ces gelées à la gélose permettent de maintenir un médicament sur la peau mieux qu'avec aucun autre pansement : elles n'échauffent pas la peau comme les pommades et présentent sur les colles à la gélatine l'avantage de ne pas être rétractiles. Leur application est très facile : le malade en prend des fragments qu'il écrase sur sa peau; la couche ainsi

étalée sèche assez rapidement. On peut renouveler les applications plusieurs fois par jour et nettoyer la surface malade par un simple lavage.

M. Gallois recommande la formule suivante dans le traitement de l'érysipèle en particulier :

| Eau          |     |    |  |  |  |  |  |   | 100 grammes    |
|--------------|-----|----|--|--|--|--|--|---|----------------|
| Gélose       |     |    |  |  |  |  |  |   | 1 —            |
|              |     |    |  |  |  |  |  |   |                |
| Acide tartri | que | ٠. |  |  |  |  |  | Ì | àà 10 centigr. |

Contre l'eczema, il emploie une gelée à l'oxyde de zinc.

L'étude de tous les médicaments susceptibles de s'incorporer à cet excipient n'a pas encore été faite.

Ferd. VIGIER.

# VARIÉTÉS

Distinctions honorfiques. — Ont été nommés : officier de l'instruction publique : M. Gilbert, pharmacien, à Moulins. — Officiers d'académie : MM. Bertrand, pharmacien, à Saint-Brieuc; Bocquin, pharmacien, à Aix-les-Bains; Busquet, pharmacien, à Riscle (Gers); Cholley, pharmacien, à Rennes; de Fayolle, pharmacien, à Bordeaux; Flour, pharmacien, à Rouen; Gaillard, ancien pharmacien, à Saint-André de Cubzac (Gironde); Gallot, pharmacien, aux Andelys; Garrouste, pharmacien, à Sidi-bel-Abbès; Lafont, pharmacien, à Perpignan; Pannetier, pharmacien, à Commentry; Paris, pharmacien, à Vernet-les-Bains; Révil, pharmacien, à Chambéry; Rol, pharmacien, à Laon; Tonnerie, pharmacien, à Montmorillon; Tribaudini, pharmacien, à Nice; Vasnier, pharmacien, à Creusny (Calvados).

École supérieure de pharmacie de Paris. — M. Radais, agrégé, est chargé, en outre, pendant le second semestre de l'année scolaire 1897-1898, d'un cours de cryptogamie à ladite école.

Palmarès des prix décernés aux lauréats de l'École supérieure de Pharmacie de Paris, à la suite du Concours de l'année scolaire 1896-1897.

#### PRIX DE L'ÉCOLE

#### 1™ ANNÉE

<sup>4\*</sup> Prix (Médaille d'argent. — 30 francs de livres). — M. Broquin-Lacombé (André-Louis).

<sup>2</sup>º Prix (Médaille de bronze. — 25 francs de livres). — Non décerné.

#### 2º ANNÉE

Prix (Médaille d'argent. — 75 francs de livres). — M. Jooss (Frédéric).
 Prix (Médaille de bronze. — 25 francs de livres). — M. Berthon (Jacques-Eugène).

Citations honorables. - MM. Dumesnil (Ernest); Moreau (Hippolyte).

#### 3º ANNÉE

1º Prix (Médaille d'or de 300 francs). — Non décerné.

2º Prix (Médaille de bronze. — 25 francs de livres). — Non décerné.

#### PRIX DES TRAVAUX PRATIQUES

#### 1º ANNÉE. — CHIMIE GÉNÉRALE

Médailles d'argent. — MM. Broquin-Lacombe; Sequer. Citations honorables — M<sup>no</sup> Mazot (Henriette); MM. Ardely (Étienne); Moro (Eugène); Leprestre (Alcide).

2º ANNÉE. - PHYSIQUE

Médaille d'argent. - M. Petit.

Citations honorables. - MM. Taillandier (Alexandre); Thibault (Paul).

#### 2º ET 3º ANNÉES. - MICROGRAPHIE

Médailles d'argent. - MM. Col; Guéguen.

Citations honorables. — MM. Guillaume (Paul); Sorel (Jules); Guillaume (Georges); Rabonan (Eugène); Adde (Fornand); Cordonnier (Ernest).

#### CHIMIE ANALYTIQUE

Médailles d'argent. — MM. Biguet (Joseph-Émile); Blin (Henri).

Citations honorables. — MM. Grenier (Victor); Dutertre (Julien); Clément (Joseph); Dureuil (Picrie).

#### PRIX DE FONDATION

Prix Menier (600 francs. — Médaille d'argent). — M. Goris (Albert-Ernest).
 Prix Laroxe (500 francs). — Par délibération du 13 juillet 1897, sur la proposition du jury, l'Assemblée de l'École a décidé de partager ce prix par moitié entre :

M. Tassilly (Eugène), qui recevra 250 francs, et M; Vadam (Philippe).

qui recevra également 250 francs.

Prix Laillet (500 francs). — Non décerné.

Prix Lebeault (500 francs). — M. Labbé (Émile-César).

Prix Desportes (558 francs). - M. Guéguen (Fernand).

Prix Henri Buignet. — 1er prix (600 francs). — M. Landrin (Paul).

- 2º prix (400 francs). — M. Moreau (Paul-Louis). Prix Gobley biennal (2.000 francs). — Par délibération du 15 juillet 1897,

sur la proposition du jury, l'Assemblée a décidé d'attribuer sur le montant du prix Gobley :

A M. Lutz (Louis), 1.200 francs; à MM. Delépine (Marcel) et Eury (Joseph), 800 francs.

Le Gérant : G. MASSON.

# TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage des phosphoglycérates; par MM. Adrian et Trillat (suite et fin) (1).

Dosage de l'acide phosphorique en présence d'un phosphoglycérate et de la glycérine. — Nous avons vérifié que la glycérine ne génait pas la titration par les indicateurs.

On sait que l'acide phosphorique exige une molécule de potasse pour être neutre à l'héliantine et une nouvelle molécule de potasse pour être neutre à la phtaleine. 10<sup>ce</sup> d'une solution d'acide phosphorique à 0<sup>mol</sup>,6030 par litre ont été dilués et mélangés à 10<sup>ce</sup> d'une solution de phosphoglycérate de chaux neutre avec quelques gouttes de glycérine. La solution de potasse employée à la titra tion était à 0<sup>mol</sup>,8677 par litre.

| Titration | à | l'héliantine | 6••,9 | Théorie      | 60,9   |
|-----------|---|--------------|-------|--------------|--------|
|           | à | la phtaléine | 13∞,9 | <del>-</del> | 1300,8 |

Dosage de l'acide phosphorique en présence de glycérine, d'un phosphoglycérate neutre et d'un phosphoglycérate acide ou vice versa. — On a préparé une solution de phosphoglycérate acide de chaux. 10<sup>cc</sup> de cette solution exigeaient 0<sup>cc</sup>,5 de potasse pour la titration à l'héliantine. et 2<sup>cc</sup>,2 pour la titration à la phtaléine. On a mélangé:

10cc de cette solution;

10cc de la solution d'acide phosphorique titré;

10<sup>ce</sup> de la solution de glycérophosphate acide et quelques gouttes de glycérine.

Ce mélange a exigé:

| Titration | à | l'héliantine |  |  |  |  |  |  |  | 7∞,3 |
|-----------|---|--------------|--|--|--|--|--|--|--|------|
|           |   | la phtaléine |  |  |  |  |  |  |  |      |

Or, d'après les données précédentes, la somme des acidités se répartit de la manière suivante :

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., [6] VII. 163. 1898. Voir aussi ce numéro, p. 234.

|                        | Héliantine. | Phtaléine. |
|------------------------|-------------|------------|
| Glycérophosphate acide | . 0°°,5     | 210,2      |
| Acide phosphorique     | . 6••,9     | 13⁰,9      |
| Total                  | . 7°°,4     | 16°c,1     |

On peut donc doser l'acide phosphorique en présence de la glycérine, d'un phosphoglycérate neutre et d'un phosphoglycérate acide, en opérant en solution diluée.

Réciproquement, on peut doser un phosphoglycérate acide en présence de l'acide phosphorique libre en soustrayant de l'acidité à la phtaléine le double de l'acidité à l'héliantine.

Étude de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine; par MM. Adrian et Trillat.

Les méthodes de dosage que nous venons d'indiquer sont utiles parce qu'elles permettent d'aborder l'étude de l'action de l'acide phosphorique sur la glycérine.

Faisons remarquer de suite que ces réactions sont beaucoup plus compliquées que nous le pensions au début et que notre travail, commencé dans le but d'isoler l'acide phosphoglycérique nous a conduit au contraire à supposer qu'il était impossible de l'obtenir à l'état pur.

D'après Pelouze, on obtiendrait de l'acide glycérophosphorique en mélangeant la glycérine avec de l'acide phosphorique vitreux. Après avoir chauffé à 100°, le liquide étendu d'eau et saturé au carbonate de baryte est filtré, le glycérophosphate de baryte est ensuite traité par la quantité exacte d'acide sulfurique pour précipiter la baryte et mettre l'acide phosphoglycérique en liberté.

Nous avons cherché à préparer l'acide phosphoglycérique par la méthode de Pelouze et nous avons obtenu un produit analogue à de la cire blanche.

Soumis à l'analyse, nous avons reconnu que sa composition correspondait en partie à celle du glycérophosphate acide de baryte. Par cette méthode nous avons toujours obtenu un résidu fixe à la calcination.

Nous avons essayé de décomposer le glycérophosphate

de potasse par l'acide tartrique. Comme précédemment nous avons obtenu une masse visqueuse, constituée, en grande partie, par du glycérophosphate acide de potasse.

Enfin, nous avions pensé pouvoir régénérer l'acide phosphoglycérique en décomposant par l'hydrogène sulfuré les glycérophosphate de plomb et de cuivre. Ce procédé donne naissance à de l'acide phosphorique.

Il ressort donc de ces résultats que l'acide phosphoglycérique ne peut être obtenu à l'état chimiquement pur :

- 1º Parce que la concentration décompose cet acide;
- 2º Parce que l'on obtient des sels acides qui restent dissous dans l'acide phosphoglycérique.

L'acide phosphoglycérique du commerce n'est qu'un mélange, en solution aqueuse, d'acide phosphorique, de glycérine, de phosphoglycérate acide et d'une quantité variable d'acide phosphoglycérique, ainsi que le prouvent les analyses que nous en avons faites.

L'insuccès auquel nous a conduit la recherche de la préparation de l'acide phosphoglycérique par les méthodes précédentes nous a engagés à nous a dresser directement au produit brut de la réaction de l'acide phosphoglycérique sur la glycérine, de manière à éviter la dissolution d'une matière minérale. Nous verrons plus loin que nous n'avons pas isolé l'acide phosphoglycérique, mais un produit dont la composition se rapprocherait plutôt de celle d'un diéther formé d'une molécule d'acide phosphorique et de deux de glycérine, susceptible de régénérer l'acide phosphoglycérique.

Décomposition de l'acide phosphoglycérique. — Du glycérophosphate de baryte a étè dissous dans de l'eau, additionné en excès d'une solution titrée d'acide sulfurique et ramené à l'état neutre par la potasse en présence d'héliantine. Après l'addition d'acide sulfurique, le liquide était chaque fois porté à l'ébullition pendant des espaces de temps variables.

après 5 min. après une 1/2 h. après 1 h. Ph H<sup>3</sup>O<sup>6</sup> régénéré provenant de l'acide phosphoglycérique p. 100. 2 p. 100 11 p. 100 15 p. 100

Ces trois exemples démontrent qu'en chauffant les solutions d'acide phosphoglycérique en présence d'un faible excès d'acide sulfurique, il y a régénération d'acide phosphorique: il se forme en même temps de la glycérine que l'on peut extraire par un traitement spécial.

Les mêmes résultats sont obtenus par la concentration de l'acide phosphoglycérique dans le vide : il se forme au fur et à mesure de l'acide phosphorique libre.

Action de l'acide phosphorique sur la glycérine. — En se servant de la méthode et des proportions indiquées par MM. Portes et Prunier (1) pour la préparation du phosphoglycérate de chaux et en effectuant sur la masse des dosages après des espaces de temps variables, on trouve que l'acide phosphoglycérique ou du moins l'éther susceptible de le régénérer se forme immédiatement dès le début en très petites quantités. Cette quantité augmente avec la durée de chauffage, mais elle semble ne pas dépasser une certaine limite analogue à une limite d'éthérification. C'est ce que prouvent les essais suivants effectués en tube scellé.

après 5 min. après 6 h. après 48 h. après 192 h A. phosphoglycérique. . 0,9 p. 100 19 p. 100 20,5 p. 100 21,2 p. 100

Une remarque intéressante est la disparition de l'acide phosphorique dans le titrage des produits de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine.

Si l'on dose d'une part l'acide phosphorique total au moyen de la mixture magnésienne et si l'on effectue le dosage de la même quantité de produit par les liqueurs titrées au moyen des indicateurs, on peut constater qu'une partie de l'acide phosphorique échappe à l'analyse dans le dosage effectué au moyen de cette dernière méthode.

Acide phosphorique primitif . . . 30 p. 100 30 p. 100
Acide phosphorique après réaction 27.85 p. 100 26,15 p. 100.

Cette disparition de l'acide phosphorique, qui ne se manifeste plus aux indicateurs et qui s'accentue avec le

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 1894, p. 393.

chauffage des produits mis en présence, permet d'acquérir la notion de la formation d'au moins un éther neutre aux indicateurs, probablement du diéther

$$Ph \overset{\bullet}{O}\overset{\bullet}{C^{3}}\overset{H^{3}}{(OH)^{3}}$$

En effet, si l'on enlève par des dissolvants appropriés l'excès d'acide phosphorique et de glycérine qui accompagne le produit brut de leur réaction, on finit par isoler un produit visqueux qui est neutre à l'héliantine et qui donne à l'analyse les chiffres suivants qui se rapprochent de la composition d'un diéther:

|     |         | Éther          | Diéther                             |
|-----|---------|----------------|-------------------------------------|
|     | Trouvé  | PhO OH OH OH)2 | DH O OHC3 H2 (OH)2<br>OHC3 H2 (OH)3 |
| C   | 32,30   | 20,93          | <b>29,2</b> 6                       |
| H   | 6,68    | <b>5,2</b> 3   | 5,70                                |
| Ph2 | 0525,90 | 41,28          | 28.86                               |

Si on traite ce produit par une solution de carbonate de chaux à froid il ne se décompose que très lentement en acide phosphoglycérique. En le chauffant en présence de l'eau ou de l'alcool le produit devient fortement acide à l'héliantine : il se forme de l'acide phosphorique, de l'acide phosphoglycérique d'après les équations :

$$\begin{array}{c} \text{Ph O} & \overset{\text{OH}}{\sim} \text{OH}^{*}(\text{OH})^{3} + \text{H}^{2}\text{O} = \text{PH O} & \overset{\text{OH}}{\sim} \text{OH} + \text{C}^{3}\text{H}^{3}(\text{OH})^{3} \\ \text{OC}^{3}\text{H}^{3}(\text{OH})^{2} & & \text{OH} + \text{C}^{3}\text{H}^{3}(\text{OH})^{3} \\ \text{Ph O} & \overset{\text{OH}}{\sim} \text{OH} & & \text{OH} + \text{C}^{3}\text{H}^{3}(\text{OH})^{3} \\ \end{array}$$

L'ensemble de nos observations tend donc à démontrer que l'on ne possède pas encore une méthode permettant d'obtenir l'acide phosphoglycérique à l'état pur; que cet acide se décompose par la chaleur et même par simple concentration, en régénérant l'acide phosphorique; que la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine est complexe tout en restant limitée; qu'il en résulte à côté de l'acide phosphoglycérique, au moins un diéther neutre aux indicateurs, formé d'une molécule d'acide pour deux de glycérine et très lentement décomposable à froid par les carbonates alcalins en acide phosphoglycérique.

Note sur la séparation et le dosage du plomb, du cuivre et de l'arsenic, par M. Ferdinand Jean.

La méthode consiste à précipiter, par un courant d'hydrogène sulfuré, la solution chlorhydrique contenant : plomb, cuivre, arsenic, pour les séparer, à l'état de sulfures, des autres corps précipitables par le sulfure d'ammonium.

Le précipité de sulfures mixtes, ainsi obtenu, est lavé par décantation, puis il est mis à digérer à chaud avec quelques gouttes d'eau de Javel concentrée, pour oxyder les sulfures. Lorsque la solution est décolorée, on l'acidifie par quelques gouttes d'acide sulfurique, et on la porte à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore. On laisse refroidir; on ajoute de l'alcool, pour insolubiliser le sulfate de plomb; on filtre, et, du poids du sulfate de plomb trouvé, on calcule la teneur en polmb.

La liqueur filtrée, séparée du sulfate de plomb, est chauffée pour chasser l'alcool; puis on l'additionne d'ammoniaque en quantité suffisante pour redissoudre le précipité d'arséniate de cuivre, qui se forme au début de la neutralisation.

Le cuivre contenu dans cette solution ammoniacale est alors titré au moyen d'une liqueur de sulfure de sodium. Le point final du titrage s'observe en mettant une goutte de solution alcaline de plomb sur un papier à filtre blanc, à côté d'une goutte de la liqueur à essayer; des que la précipitation du sulfure de cuivre est achevée, il se forme un arc brun sur les points où les deux couronnes humides viennent se rencontrer.

Le titrage du cuivre étant achevé, on rend la solution acide par l'acide chlorhydrique dilué, et l'on sépare le sulfure de cuivre par le filtre. Il est nécessaire d'acidifier avant de filtrer, afin de séparer une petite quantité de sulfure de cuivre soluble dans la liqueur alcaline. La liqueur filtrée contenant l'acide arsénique est additionnée de quelque cristaux de chlorate de petasse, puis concentrée à l'ébullition à environ 20°; on neutralise à peu près l'acidité par l'ammoniaque; on ajoute 5° d'acétate de soude et l'on titre l'acide arsénique, au moyen de la liqueur d'acétate d'urane, en opérant dans les mêmes conditions que celles observées pour le titrage de l'acide phosphorique par la méthode Joulie.

La méthode ci-dessus décrite, appliquée à l'analyse d'un mélange, a donné les résultats suivants:

| Contenu. |         | Trouvé.      |         |
|----------|---------|--------------|---------|
| Plomb    | 0gr,020 | Plomb Cuivre | Ogr,020 |

Sur quelques dérivés nouveaux de l'homopyrocatéchine; par M. H. Cousin (Fin) (1).

L'homopyrocatéchine a été jusqu'ici peu étudiée; à part quelques éthers (créosol, homovératrol) on ne connaissait aucun de ses dérivés. J'ai entrepris l'étude de ce phénol et je rendrai compte rapidement, dans cet article. des principaux résultats obtenus.

## ÉTHERS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE

Action de l'iodure de méthyle. — En faisant réagir sur 1 molécule d'homopyrocatéchine, 1 molécule d'iodure de méthyle en présence de potasse, j'ai obtenu un mélange de créosol CH³—C⁵H³—OCH³—OH et de son isomère (3) (4)

CH³—C⁵H³—OH—OCH³. L'iodure de méthyle en excès (3) (4)

donne l'homovératrol C⁵H⁵—(OCH³)².

L'iodure d'éthyle m'a mené à des résultats analogues.

<sup>(1)</sup> Voir Journ. de Ph., 1898, p. 102.

Avec 1 molécule d'iodure d'éthyle, j'ai obtenu un mé lange des deux éthers monoéthyliques. Avec un excès d'iodure, j'ai préparé l'éther diéthylique C'H<sup>6</sup>—(OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup> liquide incolore, bouillant de 227 à 230°.

Éther diacétique C'H°—(OCOCH°).— Obtenu dans l'action de l'anhydride acétique sur l'homopyrocatéchine. C'est un liquide incolore, visqueux, bouillant de 262 à 264° avec décomposition partielle.

Éther dibenzoïque C'H' - (OCOC'H')2. - Petites aiguilles blanches, fusibles à 58°.

### DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE

- I. Dérivés chlorés. En traitant l'homopyrocatéchine en solution acétique par un courant de chlore, j'ai préparé deux corps chlorés:
- 1º Homopyrocatéchine trichlorée C'H\*Cl\*O\*+2H\*O. Aiguilles blanches, s'effleurissant à l'air et perdant leur 2 molécules d'eau dans le vide; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther; le corps anhydre fond à 179-180°.
- 2º Méthylorthoquinone chlorée C<sup>7</sup>H<sup>3</sup>Cl<sup>3</sup>O<sup>3</sup>. Obtenue en partant du dérivé trichloré, soit par l'action prolongée d'un courant de chlore qui enlève H<sup>3</sup>, soit par l'action de l'acide azotique sur une solution acétique de l'homopyrocatéchine trichlorée. Elle cristallise en petites lamelles microscopiques rouge vif, peu solubles dans l'alcool, plus dans l'acide acétique. Le point de fusion est 97-98°. Les réducteurs transforment ce corps en C<sup>7</sup>H<sup>3</sup>Cl<sup>3</sup>O<sup>2</sup>.
- II. Dérivés bromés. Homopyrocatéchine tribromée: C'H'Br'O'. Préparée par l'action directe du brome sur une solution acétique d'homopyrocatéchine. Aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 162-164°. La quinone correspondante C'II'Br'O' est une poudre cristalline brune, fusible à 117-118°.

## DÉRIVÉS NITRÉS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE

J'ai isolé deux homopyrocatéchines mononitrées et les homovératrols correspondants:

1º 5-Nitrohomopyrocatéchine C'H'O'-AzO'. — Obte-

nue dans l'action de l'acide nitrique fumant sur une solution éthérée d'homopyrocatéchine. Elle est entraînée dans la vapeur d'eau et se présente en cristaux aplatis jaune d'or, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther. Le point de fusion est 79-80°.

5-Nitrohomovératrol C'H<sup>5</sup>—(OCH<sup>5</sup>)<sup>2</sup>—AzO<sup>2</sup>. — Le corps précédent chauffé avec un excès d'iodure de méthyle en présence de potasse donne un éther diméthylique en lames cristallines jaune pâle, fusibles à 58-60°. Cet éther diméthylique oxydé par le permanganate de potasse en

diméthylique oxydé par le permanganate de potasse en solution acide m'a donné de l'acide 5-nitrovératrique CO<sup>2</sup>H — C<sup>6</sup>H<sup>2</sup> — (OCH<sup>2</sup>)<sup>2</sup> — AzO<sup>2</sup>. Donc l'homovératrol nitré

a pour formule CH<sup>3</sup> -- C<sup>6</sup>H<sup>2</sup> -- (OCH<sup>3</sup>)<sup>2</sup> -- AzO<sup>3</sup>.

2° 6-Nitrohomopyrocatechine  $C^7H^3-(O\dot{H})^2-AzO^2$ .

Obtenue dans l'action de l'acide sulfurique sur une solution aqueuse d'homopyrocatéchine et nitrite de soude. Elle cristallise en aiguilles jaune pâle, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, fond à 180°; elle donne avec les bases des sels rouge orangé.

6-Nitrohomovératrol C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>—(OCH<sup>8</sup>)<sup>2</sup>—AzO<sup>2</sup>. — Il a été obtenu par méthylation du corps précédent ou dans l'action de l'acide nitrique sur l'homovératrol. Aiguilles jaune pâle, fusibles à 117°.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HOMOPYROCATÉCHINE

En faisant réagir sur l'homopyrocatéchine soit l'acide sulfurique ordinaire, soit l'acide à 30 p. 100 d'anhydride, je n'ai obtenu qu'un seul dérivé sulfoné.

Acide homopyrocatéchine monosulfonique: C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>—(OH)<sup>2</sup>—SO<sup>8</sup>H. — C'est une masse cristalline déliquescente, très soluble, fondant à 93-94°. Le sel de baryum (C<sup>7</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>SO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>—Ba+3H<sup>2</sup>O se prépare en saturant par le carbonate de baryte le produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'homopyrocatéchine. Il cristallise en petits prismes incolores, solubles dans l'eau. Le sel de potasse

est en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

Le sel de potasse chauffé en tube scellé avec de l'iodure de méthyle et de la potasse alcoolique a donné un homovératrolsulfonate de potassium C'H<sup>5</sup>—(OCH<sup>5</sup>)<sup>2</sup>—SO<sup>5</sup>K. J'ai obtenu le même sel en saturant par le carbonate de potasse un mélange d'homovératrol et d'acide sulfurique. Il cristallise en petits prismes blancs solubles dans l'eau.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

Titrage des phosphoglycérates; par M. E. Falières (Extrait) (1). — On peut doser volumétriquement les glycérophosphates en partant de cette observation faite presque en même temps par MM. Falières (1), Imbert et Astruc (2). que l'acide phosphoglycérique est bi-basique vis-à-vis de la phtalèine du phénol. Le virage est très net dès qu'un équivalent d'acide est saturé par deux équivalents de potasse, de soude et de chaux. Chaque centimètre cube de K O H  $\binom{N}{10}$  correspond, par conséquent, à  $\frac{0^{\rm gr},0172}{2}$ 

= 0sr,0086 d'acide phosphoglycérique.

Acide phosphoglycérique: C<sup>3</sup> H<sup>7</sup> PO<sup>6</sup> = 172. — L'acide phosphoglycérique, incristallisable, ne peut exister qu'à l'état de solution plus ou moins concentrée dont il importe de pouvoir vérisier facilement le titre.

On fait une solution de 2<sup>gr</sup> d'acide phosphoglycérique à analyser et eau distillée q. s. pour 100°c.

A  $10^{\text{ee}}$  de cette solution on ajoute quelques gouttes de phénol-phtaléine et quelques grammes d'eau distillée. En multipliant par 0,0086 le nombre de centimètres cubes de K O H  $\left(\frac{N}{10}\right)$  employés pour amener la teinte

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Soc. de Pharm. de Bordeaux (novembre 1897).

<sup>(2)</sup> Comptes rendus de l'Académie des Sciences (13 décembre 1897).

rose de la phtaléine, on obtient la proportion d'acide glycérophosphorique anhydre existant dans la prise d'essai. En se servant du facteur 0,00355, on évalue l'acide glycérophosphorique en anhydride phosphorique.

Phosphoglycérate de chaux: Ca. C<sup>5</sup> H<sup>7</sup> P O<sup>6</sup> + 2 H<sup>2</sup> O. — A l'état pur, le sel contient 69,9 p. 100 d'acide phosphoglycérique et 22,76 de chaux. — Dans un ballon jaugé à 100<sup>cc</sup>, on introduit 0<sup>cc</sup>,20 de glycérophosphate de chaux à analyser avec quelques grammes d'eau. Après dissolution, on ajoute 20<sup>cc</sup> de solution déci-normale d'acide oxalique et l'on complète le volume de 100<sup>cc</sup> avec de l'eau distillée.

Après quelques heures de repos, on filtre la liqueur claire surnageant le précipité d'oxalate de chaux à travers un papier Berzélius lavé à l'eau bouillante. Dans 50ce de de cette liqueur filtrée on dose l'acidité. due à l'acide phosphoglycérique devenu libre et à l'excès d'acide oxalique, au moyen de la liqueur décime de potasse avec la phtalèine comme indicateur. On multiplie par 2 le nombre de centimètres cubes de liqueur alcaline employés et on note ce nombre nouveau N.

On recueille sur le filtre le précipité d'oxalate de chaux; on le lave, à plusieurs reprises à l'eau distillée et on le dissout dans de l'acide azotique à 1/10. Cette liqueur acide renferme toute la chaux de la prise d'essai  $(0^{gr}, 20)$  et l'acide oxalique qui a servi à la précipiter. On titre au caméléon  $\binom{N}{10}$ ; on note le nombre P de centimètres cubes employés.

Chaque centimètre cube de permanganate correspond à 0sr,0028 de chaux et à 1ce d'acide oxalique  $\left(\frac{N}{10}\right)$  équivalant lui-même à 1ce de KO II  $\left(\frac{N}{10}\right)$ . N + P égale, en centimètres cubes de potasse  $\left(\frac{N}{10}\right)$ , la quantité d'acide phosphoglycérique et d'acide oxalique mise en expérience. Comme la quantité d'acide oxalique est 20, (N+P) — 20 exprime,

en centimètres cubes de potasse l'acide phosphoglycérique existant dans la prise d'essai  $(0^{gr}, 20)$ . [(N + P) - 20]  $0.0086 \times 5 \times 100$  exprime, en centièmes, la richesse du glycérophosphate de chaux en acide phosphoglycérique. D'un autre côté, le facteur  $P \times 0.0028$  donne la chaux. On a ainsi les éléments d'une analyse complète.

Voici les résultats obtenus avec cinq échantillons de provenances diverses:

|    | Chaux.            | Acide glycérophosphoriqu |  |  |  |  |  |  |
|----|-------------------|--------------------------|--|--|--|--|--|--|
| I  | <br>25,76         | 70,95                    |  |  |  |  |  |  |
| П  | <br>23,52         | 68,8                     |  |  |  |  |  |  |
| IЦ | <br>20,41         | 63,22                    |  |  |  |  |  |  |
| IV | <br><b>22,6</b> 8 | <b>73,9</b> 6            |  |  |  |  |  |  |
| V  | <br>23,32         | 70,09                    |  |  |  |  |  |  |

M. Falières a également imaginé une méthode de dosage volumétrique des glycérophosphates de potasse et de soude et du glycérophosphate de magnésie. Nous renvoyons au mémoire original.

La mélanose des mandarines; par M. Trabut. — Les mandarines sont souvent attaquées par la larve de la mouche Ceratitis hispanica; mais elles présentent aussi une lésion qui a pû être confondue avec la piqure de cet insecte. Cette lésion est caractérisée par une tache noire à l'intérieur, tache qui forme une dépression irrégulière due à l'atrophie des glandes.

Quand on enlève la peau ainsi malade, on trouve à la face interne, une tache verdâtre, qui s'étend sur le dos des tranches correspondantes; cette tache a l'apparence du *Penicilium glaucum*. Les tranches ainsi tachées ont un goût très désagréable.

En dépouillant une mandarine tachée, il a découvert, à la loupe, des pycnides noires d'un Septoria au milieu des taches verdâtres. Ce Septoria est évidemment la cause du mal: il détermine la tache verte, pénètre dans le tissu aqueux de la tranche, y fait fermenter le sucre et l'acide citrique et produit le mauvais goût signalé, qui est une altération de parfum spécial à ce fruit.

Ce Septoria, que l'auteur désigne sous le nom de S. glaucescens, mérite une étude sérieuse, car il cause dans les orangeries de vrais dégâts.

Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore; par M. Ad. Carnot (1). — 1° Iode. — La solution neutre des sels, étendue à un volume de 200° environ, est introduite dans un entonnoir à boule de 350° à 400° de capacité, bien fermé, à la partie supérieure, par un bouchon à l'émeri et, à la partie inférieure, par un robinet de verre, à parois assez peu épaisses pour ne pas risquer de se fendre lorsqu'on les chauffe au bain-marie.

On fait tomber dans la solution froide une dizaine de gouttes d'acide sulfurique saturé de vapeurs nitreuses (produites par la réaction de l'acide azotique concentré sur l'amidon), puis on verse de 10<sup>cc</sup> à 15<sup>cc</sup> de sulfure de carbone pur.

On fixe le bouchon de verre et l'on agite vigoureusement et à plusieurs reprises; on laisse alors le sulfure de carbone se réunir, on agite un peu pour faire tomber au travers du liquide les petites gouttelettes de sulfure qui sont restées attachées aux parois de la boule. Le sulfure de carbone est coloré en violet foncé, s'il y a une quantité notable d'iode, en violet clair ou en rose, s'il y en a très peu: il se distingue très aisément de la solution aqueuse, et remplit la partie inférieure de la boule et le tube fin jusqu'au robinet de verre. On ouvre doucement le robinet et l'on fait écouler le sulfure coloré sur un filtre de papier préalablement mouillé d'eau, on ferme le robinet au moment où la solution aqueuse s'y présente. On ajoute de nouveau 10<sup>cc</sup> environ de sulfure de carbone et l'on agite comme précédemment : le réactif n'est, en général, coloré que très faiblement par l'iode; on fait tomber encore trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique nitreux et, après nouvelle agitation, qui ne doit produire aucun changement de teinte, si la

<sup>- (</sup>I) Ac. d. sc., CXXVI, 187, 17 janv. 1898.

première opération a été bien conduite, on laisse rassembler et l'on fait écouler le sulfure de carbone sur le même filtre, qu'on préserve de l'évaporation par une plaque de verre.

L'introduction de 2<sup>cc</sup> ou 3<sup>cc</sup> de sulfure de carbone et d'une ou deux gouttes d'acide sulfurique nitreux permet de recueillir les fines gouttelettes de sulfure qui peuvent être restées à la surface du liquide, de s'assurer que le déplacement de l'iode est complet et de balayer la petite quantité de sulfure faiblement coloré, contenue dans la voie du robinet de verre.

Le sulfure de carbone, réuni sur le filtre mouillé, est bien lavé à l'eau froide. Les premières eaux seules sont recueillies et ajoutées au liquide aqueux de la boule de verre pour la suite de l'analyse. En perçant le filtre, on fait passer le sulfure de carbone dans une petite fiole, fermée à l'émeri, avec 30<sup>cc</sup> environ d'une solution à 1/2 p. 100 de bicarbonate de sodium. On verse alors, au moyen d'une burette graduée, une solution d'hyposulfite de sodium titrée (déci-normale ou centi-normale) jusqu'à décoloration complète du sulfure de carbone. On agite vigoureusement après chaque addition du réducteur. Le phénomène est très net et l'exactitude des résultats est aussi complète que possible, non seulement en présence des chlorures, ainsi que l'avait observé Frésénius, mais aussi en présence des bromures.

2º Brome. — Pour doser le brome, on verse dans la boule de verre à robinet quelques centimètres cubes d'acide chromique à 10 p. 100 et 3 à 4º d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; on met aussitôt le bouchon à l'émeri et l'on ferme solidement la boule, qu'on place et qu'on laisse flotter dans un bain-marie à 100º pendant une demi-heure à une heure. On la sort alors et on la laisse refroidir entièrement, puis on introduit du sulfure de carbone et l'on procède, comme je l'ai expliqué pour l'iode, par trois épuisements successifs. Le sulfure de carbone est reçu sur un filtre mouillé, puis lavé à l'eau froide, jusqu'à ce que celle-ci ne présente plus d'acidité.

On fait alors tomber le sulfure dans un flacon à l'émeri, où l'on ajoute un peu d'iodure de potassium en dissolution et 30cc de bicarbonate de sodium. On agite vigoureusement à plusieurs reprises. Le brome déplace une proportion équivalente d'iode qui, devenu libre, donne au dissolvant une coloration violette beaucoup plus visible que ne l'était la teinte jaune brun produite par le brome. La détermination de l'iode se fait, comme précédemment, par l'hyposulfite de sodium titré et l'on n'a plus, pour connaître le poids correspondant du brome, qu'à multiplier le poids de l'iode par le coefficient

3° Chlore. — On le dose par les procédés ordinaires. Pour une simple recherche qualitative de faibles quantités d'iodure et de bromure, en présence d'un grand excès de chlorure alcalin, on peut recommander la marche suivante :

1º Séparer l'iode dans un peu de la solution neutre par l'acide sulfurique nitreux et le rassembler dans quelques gouttes de sulfure de carbone. La coloration violette ou rose est extrêmement sensible.

2º L'iode ayant été éliminé, ajouter à la liqueur, placée dans un petit ballon, un peu d'acide chromique et d'acide sulfurique, puis chauffer jusqu'à ébullition, en plaçant à l'ouverture un papier jaune à la fluorescéine, dont M. Baubigny a fait connaître la préparation et la sensibilité pour des traces de brome. Les plus faibles quantités de brome seront révélées par la teinte rose caractéristique.

Points de fusion de l'argent et de l'or; par M. D. Berthelot (1). — L'auteur a appliqué la méthode interférentielle décrite par lui à la détermination des points de fusion de ces métaux pour lesquels on a des nombres qui ne sont pas très concordants.

La tableau suivant résume les résultats obtenus comparés à ceux qui ont été publiés antérieurement.

<sup>(1)</sup> Ac. d. Sc., t. CXXVI, 483, 7 février 1898.

| Point  |               |         | Erhard      |        | Holborn  |              |
|--------|---------------|---------|-------------|--------|----------|--------------|
| de     | E. Becquerel. | Violle. | et Schertel | Barus. | et Wien. | D. Berthelot |
| fusion | 1863.         | 1879.   | 1879        | 1894.  | 1895.    | 1898.        |
| Argent | . 960°        | 954*    | 954*        | 986*   | 971*     | 96 <b>2°</b> |
| Or.    | . 1092*       | 1035°   | 1075*       | 1091*  | 1072°    | 1064*        |

Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alicano-terreux et du carbure de magnésium; par M. Henri Moissan (1). — Par l'action du gaz acétylène froid ou par l'action de l'acé-tylène liquide, avec ou sans pression, on peut obtenir les composés intermédiaires ou acétylènes sodés et potassés à l'état de pureté C\*KH et C\*NaH.

Par une élévation de température, ces corps peuvent se décomposer : ils produisent un dégagement d'acétylène et ils laissent, comme résidus, les carbures C\*K\* et C\* Na\*.

Par une élévation plus grande de température, ces carbures sont dissociés en métal et en carbone. Le phénomène est identique, bien qu'il se produise à une température plus élevée pour les carbures alcalino-terreux. Il en est de même pour le carbure de magnésium.

La stabilité de ces carbures, pour des variations de plus en plus grandes de température, ira donc en croissant des métaux alcalins aux métaux alcalino-terreux.

Ces expériences établissent que les carbures de potassium, de sodium et de magnésium ne peuvent pas être produits à la température du four électrique.

Sur la préparation des alliages de glucinium. Alliages de glucinium et de cuivre; par M. P. Lebeau (2). — L'auteur a montré antérieurement que le carbone donne un carbure de glucinium dont il a décrit la préparation et les propriétés. Il a réussi à préparer des alliages de glucinium en opérant la réduction de l'oxyde de glu-

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 302, 24 janv. 1898.

<sup>(2)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 27 déc. 1897.

cinium, en présence d'un autre oxyde ou d'un métal au four électrique. A cet effet, on calcine un mélange d'azotates provenant de la solution de quantités déterminées des azotates de ces métaux.

Les alliages de cuivre et de glucinium ayant une teneur voisine de 10 p. 100, sont jaune pâle, presque blancs.

Les alliages à 5 p. 100 sont plus jaunes, ils se liment et se polissent facilement. On peut les marteler à chaud et à froid. Ils ne s'oxydent pas à l'air, mais se ternissent légèrement sous l'action de l'hydrogène sulfuré. L'acide azotique les dissout très facilement,

Il est facile, en partant de ces alliages, d'obtenir des alliages moins riches en glucinium; pour cela, il suffit de les fondre avec une quantité déterminée de métal; on obtient un liquide qui se coule facilement et dont la teneur peut être prévue.

A la dose de 0,5 p. 100, le glucinium change déjà notablement l'aspect du cuivre et lui donne une grande sonorité,

L'alliage renfermant 1,32 p. 100 de glucinium est d'un jaune d'or et très sonore. Il se lime facilement et peut être forgé.

L'auteur a préparé, en suivant une marche identique, les alliages du glucinium avec les métaux usuels et avec un certain nombre de métaux réfractaires tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, etc.

Sur les impuretés de l'aluminium et de ses alliages; par M. Ed. Defacçz (1). — Depuis quelques années, on s'est beaucoup occupé des impuretés de l'aluminium, celles-ci modifiant quelquefois profondément les propriétés de ce métal. M. Moissan a montré quel rôle important jouaient l'azote, le carbone et surtout le sodium; ces corps ne se rencontrent plus que rarement dans l'aluminium industriel, mais on y trouve encore du silicium,

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXV, 1174, 27 déc. 1897.

du fer et du cuivre; l'auteur a recherché sous quelle forme se trouvaient ces divers éléments.

Pour cela, il a choisi de l'aluminium préparé par électrolyse et aussi pur que possible et un alliage de ce métal à 3 p. 100 de cuivre; il a traité ces échantillons par les acides faibles (acide chlorhydrique au dixième ou au cinquième, eau régale de même concentration) et il a examiné les résidus.

Le résidu obtenu en dissolvant l'aluminium dans l'acide chlorhydrique possède les propriétés du silicium impur.

Celui qui est obtenu par l'action de l'eau régale étendue sur l'alliage à 3 p. 100 de cuivre est de même un silicium très impur.

Celui que l'on obtient par l'action de l'acide chlorhydrique au dixième sur le même alliage est un mélange complexe, peu homogène, de cuivre, de silicium, de fer et d'aluminium.

Les liqueurs contiennent de la silice provenant probablement de la décomposition des siliciures de fer, de cuivre et peut-être d'aluminium qui accompagnent, en petites quantités, le métal.

En résumé, tous ces résidus sont des mélanges complexes, leur oxydabilité est très grande; certains fixent l'oxygène de l'air sur le filtre même à la température ordinaire; de plus, dans l'attaque de l'aluminium ou de ses alliages, ces impuretés du métal se divisent inégalement entre le précipité et la partie liquide : on ne peut donc songer à utiliser comme procédé de dosage cette attaque de l'aluminium par les acides étendus.

Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine; par M. Louis Simon (1). — Le réactif spécifique de l'aldéhyde indiqué par l'auteur (2) peut servir à déceler des traces de phénylhydrazine libre ou sous forme de sels. Voici comment il convient d'opérer:

<sup>(1).</sup> Ac. d. sc. CXXVI, 7 février 1898.

<sup>(2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., 1e fév. 1893, page 135.

On chauffe pendant quelques instants la solution de phénylhydrazine avec quelgues gouttes de triméthylamine aqueuse; on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitroprussiate de soude, puis de la potasse en solution concentrée. Dès l'addition de nitroprussiate, il se manifeste une coloration bleu franc, parfois verdâtre s'il y a un excès de nitroprussiate; cette coloration se fonce notablement par addition de potasse. L'addition d'une petite quantité d'acide acétique, avant ou après celle de potasse, modifie la coloration bleue en la poussant vers le bleu céleste sans paraître l'atténuer sensiblement. Ce réactif permet de déceler jusqu'à foogo de phénylhydrazine. La coloration est très foncée pour la dilution 1000 elle est fugace, c'est-à-dire qu'elle disparaît en un quart d'heure environ pour cette dernière dilution.

La présence des dissolvants organiques, tels que l'alcool et l'éther, ne semble pas gêner la réaction; au contraire le chloroforme et le benzène ont une action fâcheuse, l'acétone donne sa réaction colorée propre (coloration rouge de Legal).

La présence des acides minéraux ou organiques retarde l'apparition de la coloration jusqu'à l'addition de potasse.

L'acide acétique, ajouté après l'apparition de la coloration, la modifie comme il est dit plus haut; lorsque l'on en ajoute un excès, il la fait disparaître après un nouveau virage vers le rouge.

L'addition d'acide chlorhydrique au liquide bleu produit un virage vers le rouge puis la décoloration.

La présence d'ammoniaque ne gêne pas la réaction, soit qu'elle préexiste dans la phénylhydrazine ou dans la triméthylamine, soit qu'on l'ajoute après l'apparition de la coloration.

Action de la chaleur. — La coloration bleue dont il vient d'être question se produit par le mélange à froid de phénylhydrazine, triméthylamine et nitroprussiate, mais plus lentement et progressivement.

Si, la coloration une fois produite, on chauffe sans

précaution, elle disparaît et est finalemeut remplacée par une coloration fixe, rouge franc (en présence de potasse), jaune clair (si l'on n'avait pas ajouté de potasse).

Si, le mélange étant fait, mais la coloration bleue encore faible, on chauffe, cette coloration apparaît plus rapidement, mais disparaît ensuite si l'on ne s'arrête pas et qu'on continue à chauffer, exactement comme dans l'essai précédent.

Cette coloration bleue ne peut être confondue avec célle que donne l'aldéhyde éthylique avec le même réactif; la persistance de la coloration bleue actuelle en présence de potasse, d'ammoniaque et d'acide acétique, ne laisse place à aucune ambiguïté.

M. Denigės a indique que la phénylhydrazine présente la réaction de Legal (coloration rouge orangé avec le nitroprussiate et la potasse, virant au rouge violacé par addition d'acide acétique). M. Simon a constaté que cette réaction, caractéristique des cétones et aldéhydes, est très sensible avec la phénylhydrazine et permet d'en caractériser des traces. Elle paraît cependant moins sensible que celle que l'on vient d'indiquer; elle est également beaucoup moins spécifique, car, sans franchir les limites du groupe de composés dont il s'agit ici, elle s'applique aussi bien à la méthylphénylhydrazine et aux formyl- et benzoylphénylhydrazine qu'à la parabromophénylhydrazine et aux autres phénylhydrazines substituées dans le noyau aromatique.

L'échauffement sulfurique appliqué à l'examen des huiles essentielles; par M. Duyk, pharmacien-chimiste à Ixelles (1). — L'auteur s'est proposé de rechercher s'il n'y aurait pas moyen d'appliquer l'échauffement sulfurique à l'examen des huiles essentielles et d'arriver ainsi à déterminer avec une exactitude suffisante le degré de pureté de ces produits naturels, tout au moins à mettre

<sup>(1)</sup> Acad. roy. de médecine de Belgique.

1

sur la voie des nombreuses falsifications auxquelles ils sont sujets.

Il a fallu renoncer à l'union directe de l'essence et de l'acide, d'abord parce que, à cause de l'emploi d'une quantité relativement grande d'essence, l'expérience perd son côté pratique, ensuite parce que l'action directe de l'acide sulfurique concentré sur les huiles volatiles donne lieu à un brusque dégagement de chaleur qui peut provoquer une explosion et même l'inflammation de l'essence.

Mais les manifestations si violentes du phénomène peuvent être considérablement atténuées si l'on prend la précaution de diluer l'essence dans un liquide inerte, indifférent vis-à-vis de l'acide sulfurique.

Le liquide inerte choisi est la paraffine liquide blanche du commerce (1).

Ce corps est un excellent dissolvant des essences; au contact de l'acide sulfurique concentré, il ne s'échauffe que d'une quantité négligeable. Partant de là, si l'on y dissout une quantité connue d'essence et si l'on fait agir sur cette mixture une quantité convenable d'acide sulfurique concentré, il se produit un échauffement proportionnel à la quantité d'essence dissoute et à la composition de celle-ci; l'échauffement n'est pas le même avec les hydrocarbures terpéniques, les composés alcooliques, aldéhydiques, acétoniques, phénoliques, etc., qui entrent dans la composition des huiles volatiles.

Marche de l'opération. — On introduit dans une fiole de pharmacie d'une capacité de 15<sup>ce</sup>, pesant 30<sup>st</sup>, 4<sup>ce</sup> de paraffine liquide, puis 1<sup>ce</sup> d'essence prélevée à l'aide d'une pipette; une simple agitation suffit pour effectuer le mélange homogène des deux liquides. On fait couler ensuite avec précaution le long des parois de la fiole 2<sup>ce</sup> d'acide sulfurique monohydraté pur, contenu dans une pipette effilée. L'acide se rend dans le fond de la fiole sans se mélanger à la solution d'essence dans la paraffine, beau-

<sup>(</sup>i) 4°c de paraffine liquide, traités par 2°c SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> monohydraté = échauffement 1°C.

coup plus légère; on ferme la fiole au moyen d'un bouchon de liège percé d'un trou par lequel passe la tige d'un thermomètre dont la boule plonge ainsi dans le liquide. On note la température initiale du mélange; on agite légèrement par un simple mouvement d'oscillation, de manière à provoquer le mélange intime des deux liquides et à opérer la réaction. La colonne mercurielle s'élève et atteint bientôt un maximum. La différence entre les températures finale et initiale représente l'échauffement sulfurique de l'essence dans les conditions où l'on a opéré.

Les résultats obtenus sont remarquables de concordance; l'augmentation de la température est constante pour une même essence. Chaque opérateur pourra, en se basant sur ces données, se constituer un tableau de températures d'échauffement des produits purs, sur lequel il pourra s'appuyer dans l'examen de produits douteux, et en se placant dans des conditions toujours identiques. Ainsi, on peut suspecter un échantillon d'essence de santal dont l'indice d'échauffement serait inférieur à 28°. une essence de citron dont l'indice serait moindre que 25°, une essence de roses dont le degré d'échauffement sulfurique serait inférieur à 34°. Il en est de même de l'essence de menthe, dans laquelle on exige avant tout une teneur importante en menthol et éthers mentholiques; les essences qui ne renferment que des proportions minimes de ces corps possèderont un indice d'échauffement relativement élevé, etc.

Tableau indiquant l'échaussement sulfurique de dissérentes huiles essentielles et de certains de leurs composants, pour un mélange de 1<sup>rc</sup> d'essence, 4<sup>rc</sup> de parassine blanche liquide et 2<sup>rc</sup> d'acide sulfurique monohydraté. (Flacon pesant 39<sup>st</sup>, jaugeant 15<sup>rc</sup>.)

#### CARBURES TERPÉNIQUES

| Cymène C10H14 de l'essence de térébenthine. |   |  |  |  |  |  |   |   | 4.  |
|---|---|--|--|--|--|--|---|---|-----|
| Pinène C10H16 de l'essence de térébenthine  |   |  |  |  |  |  |   |   | 36  |
| Limonène C10H16 de l'essence de citron      |   |  |  |  |  |  |   |   | 26• |
| Carvène (Limonène) de l'essence de carvi    | _ |  |  |  |  |  | _ | _ | 260 |

| Thymène C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> de l'essen<br>Cédrène C <sup>15</sup> H <sup>24</sup> de l'essen   |                     |                  |                |             |                  | . 13°<br>. 15°   |  |  |  |  |
|--|---------------------|------------------|----------------|-------------|------------------|------------------|--|--|--|--|
| COMPOSÉS OXYGÉNÉS  |                     |                  |                |             |                  |                  |  |  |  |  |
| Anéthol de l'essence d'anis.         22°           Thymol de l'essence de thym.         7°           Safrol de l'essence de sussafras.         33°           Carvacrol de l'essence de thym.         4°.5           Apiol, camphre de l'essence de persil.         32°           Eugénol de l'essence de girofle.         27°           Géraniol de l'essence de géranium.         31°,5           Menthol de l'essence de menthe.         9°           Linalool de l'essence de linaloé.         38°           Eucalyptol de l'essence d'eucalyptus.         22°           Terpinol de l'essence de térébenthine         26°           Santalol de l'essence de santal.         33°           Citral de l'essence de lemon grass.         40°           Aldéhyde anisique         14°           Benzaldéhyde de l'essence d'amendes amères.         9°           Menthone, oxydation du menthol.         11°           Citronellone de l'essence de mélisse citronnelle         33° |                     |                  |                |             |                  |                  |  |  |  |  |
| Carvol de l'essence de carvi   |                     |                  |                |             |                  |                  |  |  |  |  |
|  | San                 | tal.             |                |             |                  |                  |  |  |  |  |
| 1° Es  | sence ditc de:      | Indes o          | orientales     | ١.          |                  |                  |  |  |  |  |
| PROVENANCE. De ma fabrication. Échaffement. 30°  | s. c1.              | C1.<br>25°       | J (1).<br>28°  | T.<br>22°,5 | D.<br><b>33°</b> | В.<br><b>31°</b> |  |  |  |  |
| 2º Essence dite des Indes occidentales.  |                     |                  |                |             |                  |                  |  |  |  |  |
| PROVENANCE.<br>Échaussement.   |                     | s.<br>12°        | D.<br>18°      | T.<br>12    |                  |                  |  |  |  |  |
| Cèdre.   |                     |                  |                |             |                  |                  |  |  |  |  |
| PROVENANCE.<br>Échaussement.   | J (vieille.)<br>18° | J (récent<br>18° | te.) T.<br>189 |             | D.<br>16•        |                  |  |  |  |  |
| Copahu. Gurgum.<br>24° 21°   |                     |                  |                |             |                  |                  |  |  |  |  |

<sup>(1)</sup> Cette essence renfermait 83 p. 100 de santalol.

#### Menthe.

| PROVE<br>Échauffe          |                       | cham. Saxonne.<br>16° 13° |                  | Crépue.<br><b>2</b> 6°    | Japonaise.<br>20°      |  |  |  |  |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------------|--|--|--|--|
| Lavande.                   |                       |                           |                  |                           |                        |  |  |  |  |
| PROVENANC<br>Échauffeme    |                       |                           | nglaise. 33°     | Française.<br>34°         | Française.<br>36°      |  |  |  |  |
| •                          | Aspic J.              |                           |                  | Aspic T.                  |                        |  |  |  |  |
|                            | 29•,5                 |                           |                  |                           |                        |  |  |  |  |
| Rose                       | Gérani                | um                        | (                | Géranium                  |                        |  |  |  |  |
| pure turqu<br><b>34°,5</b> | e. turque<br>24°      | . рі                      | rivée de con     | nposés hydi<br><b>25°</b> | rocarburés.            |  |  |  |  |
|                            |                       | Cit                       | ron.             |                           |                        |  |  |  |  |
| _                          | C. J. J.<br>26°,5 26° | В,<br>25°                 | Dépouillée       | de compo                  | sés hydrocarburés.     |  |  |  |  |
| Oranges F                  | Portugal.             | Fleur                     | e d'orange       | er. Pe                    | tits grains.           |  |  |  |  |
| 37•                        |                       | (ne                       | roly) 36°,5      |                           | 33°,5                  |  |  |  |  |
| Thym                       | rouge.                | Thym                      | rectifié.        | Euca                      | lyptus.                |  |  |  |  |
| 23                         | •,5                   | 2                         | <del>2</del> °,5 | 9                         | 4.                     |  |  |  |  |
| Girofle. Ar                | nandes amè            | res. (                    | Cannelle C       | Ceylan.                   | Canelle Chin <b>e.</b> |  |  |  |  |
| 28°                        | 9°,5                  |                           | 20°              |                           | 14°                    |  |  |  |  |
| Carv                       | i frança <b>is</b> e. | Car                       | vi allema        | nde. C                    | umin.                  |  |  |  |  |
|                            | 28°                   |                           | 30°              |                           | 17*                    |  |  |  |  |
| A                          | n <b>is</b> vert.     | Ва                        | idiane.          | Feno                      | uil.                   |  |  |  |  |
|                            | 17°                   |                           | 21°              | 19*                       | 5                      |  |  |  |  |

La plupart des essences expérimentées proviennent de source certaine.

Sur le dosage du suc gastrique; par M. L. CORDIER (1).

— La méthode plus couramment employée en France, dans les laboratoires, est celle de Hayem et Winter. On dose l'acidité totale A, le chlore total T, le chlore combiné

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 353, 24 janv. 1898.

C et l'acide chlorhydrique libre H; ce dosage comporte tros incinérations successives et nécessite, pour l'obtention de résultats rigoureusement comparables, un apprentissage assez long. Chaque dosage exige de plus un temps très appréciable, une dizaine d'heure environ.

La méthode que l'auteur propose est basée sur l'observation suivante :

Un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de lithium, traité par un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther anhydre, cède complètement à ce véhicule le chlorure de lithium; le chlorure de sodium reste indissous et peut être ensuite enlevé par de l'eau distillée chaude.

Pour faire le dosage, on prélève 5ce de suc gastrique que l'on additionne dans une petite capsule d'une solution saturée de carbonate de lithine pur jusqu'à réaction alcaline au tournesol. On évapore à siccité à l'étuve à 100° ou mieux au bain-marie à l'air libre. L'acide chlorhydrique libre et l'acide chlorhydrique combiné se transforment en chlorure de lithium; les chlorures fixes ne subissent aucune modification; les acides organiques et les sels acides sont neutralisés.

Après dessiccation, on incinère au rouge sombre en remuant continuellement avec une baguette de verre et en évitant toute élévation de température, l'incinération devant être juste suffisante pour obtenir ultérieurement une liqueur incolore ou à peine colorée. Après refroidissement, on épuise le charbon obtenu par le mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther, ajouté par fractions successives. L'auteur s'est assuré que 60° suffisaient à un épuisement complet; en opérant avec la liqueur chaude, au bain-marie par exemple, 40° seulement sont nécessaires pour l'enlèvement total de tout le chlorure de lithium.

On sépare ainsi, au moyen d'un petit filtre Berzélius : d'une part, une solution éthéro-alcoolique; d'autre part, un charbon résidu.

1. Dosage de HCl libre + HCl combiné = (H + C). — La solution éthéro-alcoolique contient ainsi à l'état de chlorure de lithium tout le chloro de l'acide chlorhydrique libre et le chlore des chlorures combinés. Cette solution est rigoureusement neutre au tournesol, complètement incolore et peut servir directement au dosage du chlore par la méthode volumétrique au nitrate d'argent.

Il suffit pour cela de la diluer de son volume d'eau, d'ajouter quelques gouttes de chromate de potasse dissous et de procéder au titrage au moyen de la solution déci-normale d'azotate d'argent; le résultat exprimé en HCl et rapporté à  $100^{\circ}$  de suc gastrique, fait connaître la valeur de (H + C).

2. Dosage du chlore fixe F. - On reprend, par de l'eau chaude, le char-

bon résidu qui reste dans la capsule, on acidule par trois à quatre gouttes d'acide azotique pur, ce qui désagrège le charbon, on porte à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique, puis on jette sur le filtre même qui a servi à séparer la liqueur éthéro-alcoolique. On épuise par une quantité suffisante d'eau chaude, et les liqueurs réunies (50° environ) sont ramenées, au moyon de quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude pur au dixième, à une très légère alcalinité.

On procède ensuite au titrage du chlore comme précédemment, et le résultat, rapporté à 100° de suc gastrique et exprimé en HCl, fait connaître les chlorures fixes F.

3. Dosage du chlore total T. — On l'obtient en faisant la somme

$$\mathbf{H} + \mathbf{C} + \mathbf{F} = \mathbf{T}.$$

C'ette méthode présente plusieurs avantages :

- a. Elle n'exige qu'une seule incinération et partant est assez rapide.
- b. L'évaporation ayant lieu en milieu alcalin, on n'a pas à craindre de perte d'acide chlorhydrique, par suite de l'action des acides organiques ou des sels acides (phosphates acides) sur les chlorures du suc gastrique.
- c. Elle permet d'effectuer un dosage très complet avec une petite quantité de liquide; elle pourra, de ce fait, être avantageusement employée dans l'examen du liquide retiré à jeun de l'estomac, le volume filtré du liquide extrait à la sonde, dans ces conditions, variant entre 12<sup>cc</sup> et 15<sup>cc</sup>.

Toutefois cette méthode ne fait pas connaître la quantité de HCl libre, mais seulement la valeur de  $\{H \mid_T C\}$ .

Pour déterminer l'acide chlorhydrique libre, lorsque les réactifs de Boas et de Gungsbourg en indiquent une quantité notable, l'auteur procède à un dosage acidimétrique, au moyen de la solution déci-normale de soude, en déterminant la fin de la réaction au moyen du réactif phloroglucine-vanilline.

Les résultats concordent avec ceux de la méthode Hayem et Winter.

Contribution à l'étude de l'oxydase des raisins. Son utilité dans la vinification; par MM. A. Bouffard et L. Semi-

CHON (1). — Préparation des vins blancs de raisins rouges. — Dans la préparation ordinaire de ces vins, le foulage des raisins donne un moût rosé que l'on décolore avant ou après fermentation par une quantité sensible d'acide sulfureux, qui donne souvent au vin un goût de soufre désagréable. De plus, la couleur, masquée mais non détruite, revient à mesure que les soutirages favorisent le départ et l'oxydation du gaz sulfureux. La vinification par aération évite ces graves inconvénients.

Ce procédé comprend trois opérations : 1° extraction du moût; 2° coloration par l'air; 3° fermentation.

1º Les modes d'extraction du moût doivent être envisagés au point de vue de la quantité d'oxydase qu'ils font entrer en solution. Cet agent étant localisé dans le tissu vasculaire du raisin, un foulage léger donne un moût qui, pauvre en oxydase, se décolore péniblement; un foulage plus énergique déchire les fibres, donne un moût riche et d'une décoloration facile. Qu'el que soit le foulage, un moût, tenant en suspension les parties ligneuses de la pulpe, apporte assez de principe oxydant pour se décolorer.

2º Par l'action combinée de l'air et de l'oxydase, la matière colorante, devenue insoluble, se précipite. Dans ce phénomène, la division du liquide et la durée du contact ont plus d'influence que la quantité d'air. Cela résulte d'expériences faites sur un moût franchement rose, dans lequel on a fait varier tour à tour ces trois facteurs. L'action décolorante était mesurée au moyen d'une solution titrée d'acide sulfureux (1<sup>111</sup>=0<sup>15</sup>,091); on a admis, après expérience, que la différence entre les volumes de liqueur titrée nécessaires pour la décoloration complète, avant et après action de l'air, était sensiblement proportionnelle à la quantité de couleur disparue. Ainsi un volume d'air égal au tiers du volume du moût est suffisant pour la décoloration après un quart d'heure d'agitation; un excès d'air ne diminue pas la

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 423, 31 janv. 1898.

durée du phénomène. Pour une proportion donnée d'air et de moût, la décoloration est sensiblement proportionnelle au temps. Ce moût, renfermé dans des fiacons de 60<sup>cc</sup>, se décolore d'autant plus vite que l'agitation multiplie davantage les contacts avec l'air confiné.

Une aération prolongée ou trop énergique fait passer la couleur au jaune, puis au brun, nuances commercialement mauvaises. Bien que l'air et la fermentation concourent à détruire l'activité de l'oxydase, il arrive parfois qu'il en reste assez dans les vins faits pour les exposer au brunissement. Il y a donc intérêt en pratique à limiter l'aération et à empêcher toute action ultérieure à l'oxydase.

On suivra la marche et les effets de l'aération en filtrant quelques centimètres cubes de moût; celui-ci doit passer, en fin d'opération, sans teinte sensible de rose ou de jaune. Pour éviter, après décoloration, le brunissement, semblable, quant à sa cause, à la casse diastasique des vins rouges, on se servira de faibles doses d'acide sulfureux (2<sup>gr</sup> à 5<sup>gr</sup> par hectolitre). Cet agent, décolorant indispensable dans la préparation ordinaire des vins blancs, devient ici, en détruisant l'oxydase, un ennemi de la fabrication par aération. On se gardera de l'employer avant décoloration complète par l'air.

L'extraction du jus se fera à l'aide d'appareils donnant un foulage modéré, sans briser les parties vertes des grappes; lorsque cette extraction aura fourni 50 à 60 p. 100 de jus, le vin rouge obtenu par le cuvage des résidus sera plus fin et moins âpre.

L'aération s'effectuera par un barbotage d'air très divisé dans un volume de moût de 15<sup>h1</sup> à 20<sup>h1</sup>. L'action du courant d'air produit par un soufflet ou par une pompe sera facilement surveillée et arrêtée au point voulu après dix à trente minutes environ.

Le moût décoloré, prêt à fermenter, sera additionne d'acide sulfureux sous forme de bisulfite de potasse. Le retard apporté à la fermentation permettra un débourbage, s'il est avantageux.

3º La fermentation, favorisée par l'aération, sera conduite comme à l'ordinaire. Les flocons de matière colorante oxydée et insoluble se déposeront avec les lies sans qu'il soit nécessaire de filtrer.

Les vins blancs obtenus ainsi ont sur les vins décolorés au soufre les avantages signalés plus haut; leur composition analytique n'est pas modifiée. Ils sont en tous points comparables aux vins de raisins blancs.

Dans la préparation des vins rouges, un foulage trop énergique, accompagné d'une aération exagérée, est la cause de la perte d'une partie de la couleur. Il est avantageux d'ajouter à la sortie du fouloir un peu d'acide sulfureux (25° à 55° par hectolitre) qui, supprimant cet inconvénient, agira préventivement contre la casse.

Les vins rosés ont une teinte rose vif, sans mélange de jaune; mais souvent ces vins, contenant de l'oxydase, passent à la nuance saumon des vins paillets. On rend leur couleur stable en additionnant le moût, avant ou après fermentation, des mêmes doses d'acide sulfureux. La couleur, atténuée par ce fait, reprend, par aération, son intensité et sa fixité qu'aucune oxydation ne peut altérer.

Les vins paillets ont une teinte saumon, intermédiaire entre le rose et le jaune. C'est encore l'oxydase qui jaunit la couleur rose origninelle du moût. Il suffit de quelques traces d'acide sulfureux, quand la nuance est atteinte, pour la conserver.

Pour les vins blancs de raisins blancs, qui, pour la même cause. brunissent au contact de l'air, on constate encore le rôle conservateur de l'acide sulfureux.

Sur l'oxydase du Botrytis cinerea; par M. J. Laborde. — L'auteur a établi antérieurement que le Botrytis cinerea, vivant en parasite sur le raisin, sécrète une oxydase que l'on trouve dans le moût de raisin et dans le vin après fermentation de ce moût; c'est elle qui provoque ensuite essentiellement, dans le vin exposé à l'air, l'altération connue sous le nom de casse brune.

Pour étudier ces questions, il s'est appuyé sur la coloration bleue que l'on obtient avec la teinture de gaïac, et sur sa comparaison (au colorimètre Dubosc) avec la même couleur que donne, avec la même teinture, 0<sup>mgr</sup>.5 d'iode pour 20<sup>cc</sup> de mélange; l'intensité de celle-ci étant prise pour unité.

Le Botrytis cinerea pur, ensemencé sur des raisins blancs stérilisés, envahit d'abord leur pellicule qui brunit complètement au bout de trois à quatre jours, en donnant naissance à quelques fructifications aériennes. La quantité d'oxydase sécrétée est alors de trois unités environ.

Au bout d'une semaine, lorsque les raisins sont couverts de fructifications abondantes, la proportion d'oxydase s'élève à cinq ou six unités; si l'on prolonge l'action de la moisissure, elle peut atteindre trente unités au moins.

Les solutions d'oxydase perdent graduellement, mais lentement, toute activité par l'absorption de l'oxygène de l'air.

La chaleur détruit aussi l'oxydase, mais même après chauffage à 75° et 80°, il reste encore de l'oxydase active; cependant, l'action sur la couleur du vin rouge de cette oxydase chauffée est beaucoup moins énergique que celle d'une quantité correspondante d'oxydase fraîche.

En étudiant les variations de l'oxydase dans la fermentation du moût de raisins moisis, on a observé ce qui suit :

1º La quantité d'oxydase qui reste, toujours plus faible que la quantité initiale, dépend de la durée de la fermentation; elle est plus grande avec les levures plus actives qu'avec les levures moins actives. Ainsi, la fermentation ayant duré dix jours avec les premières et quinze jours avec les secondes, il restait respectivement 50 et 35 p. 100 de la quantité initiale d'oxydase;

2° Les températures habituelles de la fermentation n'ont pas d'influence; à 25° et à 36°, la perte d'oxydase a été la même; 3º Les ferments de maladie du vin, qui peuvent se développer en même temps que les levures, ne paraissent pas agir sur l'oxydase. Les résultats ont été les mêmes qu'avec les levures pures, bien que ces ferments se fussent multipliés suffisamment pour produire 25°,5 d'acidité volatile par litre dans un essai, et 35°,2 dans un autre.

Si, au lieu de se trouver dans les conditions de la fermentation des vins blancs, comme dans les expériences ci-dessus, on se place dans celles de la fermentation des vins rouges, on observe que la proportion d'oxydase restante est plus grande; il peut en rester, par exemple, 80 p. 100 de la quantité initiale. Cela s'explique, si l'on considère que, dans ces conditions, l'aération du liquide est plus faible, grâce à la formation du chapeau, et qu'une certaine quantité d'oxydase qui n'existait pas dans le moût au début, s'y est diffusée, pendant la fermentation des cellules de la moisissure portée par les raisins.

Les résultats précédents ne peuvent avoir d'intérêt pratique que si l'on connaît les effets de la quantité d'oxydase prise pour unité. En mélangeant, à un vin rouge stérilisé, un volume convenable d'une solution d'oxydase de richesse connue, et en exposant ensuite ce vin à l'air pendant un temps suffisant, on a trouvé que la quantité de matière colorante précipitée par l'unité d'oxydase est voisine de 18° par litre. Mais l'action de l'oxydase ne se borne pas là; la couleur non précipitée est complètement jaunie, le vin peut être considéré comme perdu.

En somme, on voit combien sont dangereux les effets du Botrytis cinerea qui a envahi une récolte; si au moment des vendanges, on a 1/3 de cette récolte atteint de pourriture grise, même peu développée, il peut existèr dans le vin une quantité d'oxydase assez grande pour le faire casser complètement.

Sur l'oxydation des ammoniaques composées par les ferments du sol; par M. E. Demoussy (1). - L'étude de la nitrification dans la terre arable conduit à admettre que la matière humique passe à l'état d'ammoniaque avant de pouvoir être nitrifiée, et que c'est la résistance qu'elle offre aux agents de décomposition qui est la cause de la lenteur de la formation des nitrates dans les terres. Il est établi que la fermentation ammoniacale du sol doit être attribuée à des ferments figurés d'espèces diverses. Les travaux de MM. Berthelot et André ont fait voir que la matière organique de la terre présente des propriétés la rapprochant des amides : d'où l'on peut déduire que l'ammoniaque prend naissance par la fixation de l'eau sur cette matière organique du sol. On sait d'ailleurs que des agents d'hydrolyse existent dans le sol : en ensemençant avec de la terre des solutions d'urée ou d'albumine, qui renferme des noyaux amidés, on observe, après quelques jours, la formation d'ammoniaque.

La matière azotée de la terre, semblable en cela à l'asparagine, doit renfermer vraisemblablement aussi des corps de fonction amine.

L'auteur a recherché comment les amines se comportent en présence des ferments de la terre arable.

La monométhylamine dans ces conditions se transforme d'abord en ammoniaque; c'est seulement ensuite qu'apparaissent les acides nitreux et nitrique.

Si l'on considère la formule de la monométhylamine, AzII°CH³, on est conduit à penser que c'est par oxydation que disparaissent le carbone et l'excès d'hydrogène; c'est ce que l'auteur a pu vérifier. En effet, d'une part, les ferments du sol n'agissent pas sur l'amine lorsque les cultures sont maintenues dans le vide; d'autre part, en atmosphère confinée, il y a formation d'un peu d'ammoniaque avec absorption d'oxygène et dégagement d'acide carbonique.

Ces faits étant établis pour l'amine la plus simple, on

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 253, 17 janv 1898,

a cherché comment se comporte un composé un peu plus complexe, la triméthylamine. Ce n'est que treize jours après l'ensemencement que le liquide renferme des traces d'ammoniaque indiquées par le réactif de Nessler, qui ne donne qu'un louche insignifiant avec la triméthylamine. Le dix-huitième jour l'analyse eudiométrique montrait que la matière carbonée n'était pas encore complètement transformée, mais quelques jours plus tard on a pu obtenir un gaz ne renfermant que de l'ammoniaque.

Des cultures dans le vide ont prouvé que l'oxygène est nécessaire pour que l'ammoniaque puisse apparaître.

L'oxydation de la triméthylamine est beaucoup plus lente que celle de la monométhylamine; la plus grande complexité de la mollécule suffit pour expliquer cette résistance; mais on peut aussi attribuer le retard observé à une action nuisible de la triméthylamine sur les ferments du sol; en effet, une faible quantité de sulfate de cette base, introduite dans des solutions de sulfate d'ammoniaque ensemencées d'un peu de terre, retarde l'apparition des nitrites.

On n'a jamais observe la formation de monométhylamine pendant l'oxydation de l'amine tertiaire, les trois groupes méthyl sont donc attaqués simultanément; on sait qu'il n'en est pas de même quand on oxyde la triméthylamine par des réactifs chimiques: il se fait un peu d'amine primaire

On a encore fait agir les microorganismes du sol sur des bases encore plus complexes, sur l'aniline, la pyridine et la quinoléine. Prévoyant que ces corps devaient être peu favorables au développement des ferments, on a préparé deux séries de solutions : dans la première, le poids d'amine introduit représentait 10<sup>mgr</sup> d'azote pour 100<sup>re</sup> de liquide; cette quantité était réduite à 5<sup>mgr</sup> dans la seconde série.

L'oxydation a été très lente; ce n'est qu'après dix-huit jours que des traces d'ammoniaque se sont montrées dans les solutions d'aniline les plus étendues, et après un mois seulement que sa présence a été hors de doute. Pour les solutions plus concentrées la réaction de l'ammoniaque n'a été bien visible qu'après deux mois.

La pyridine est encore plus résistante: il a fallu attendre deux mois pour voir apparaître l'ammoniaque dans les solutions étendues, et plus de trois mois quand les solutions présentaient une concentration double. Dans ces conditions il devient d'ailleurs difficile d'observer l'ammoniaque par suite de sa nitrification, retardée, il est vrai, par l'action toxique de l'amine non transformée.

La quinoléine enfin n'a donné naissance à des traces d'ammoniaque qu'après plus de quatre mois.

En résumé, sous l'influence des ferments de la terre, les amines sont simplifiées et, par oxydation, deviennent de l'ammoniaque qui seule peut passer directement à l'état d'acides azoteux et azotique. La transformation est d'autant plus pénible que la molécule de l'amine est plus complexe; on conçoit donc que l'ammonisation, puis la nitrification de la matière azotée du sol, extrêmement condensée, se fasse avec une très grande lenteur.

Revue de chimie organique; par M. Moureu.

Sur le diazométhane; par M. von Pechmann. — On connaît les beaux travaux de M. Curtius (1) sur l'éther diazoacétique CH Az²—CO²C²H³, et on se rappelle qu'en partant de ce composé, qui prend lui-même naissance dans l'action de l'acide azoteux sur l'éther acétique du glycocolle, l'auteur obtint pour la première fois l'hydrazine Az H²—Az H² et l'acide azothydrique Az³H.

Si on envisage la formule de l'éther diazoacétique, on voit qu'elle découle de celle d'un corps plus simple, d'une subtance-type, le diazométhane CH<sup>2</sup>Az<sup>2</sup>, avec lequel il présente les mêmes relations que l'éther acétique CH<sup>3</sup>CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> avec le formène CH<sup>4</sup>.

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. (Revue de chimie organique, par M. Jungfleisch (1893), t. II, p. 419.)

Le diazométhane était inconnu jusqu'à ces derniers temps. C'est à M. von Pechmann que revient l'honneur de la découverte. Comme nous le verrons au cours de cet article, ce nouveau corps est un gaz extrêmement curieux par ses diverses propriétés et réactions. Mais aussi, disons-le des maintenant, il est très toxique, et son maniement des plus dangereux.

Préparation. — a) M. von Pechmann a obtenu tout d'abord le diazométhane en décomposant par la soude la nitrosométhylbenzamide (1). Il y a, dans cette réaction, formation de benzoate de soude et de diazométhane, en même temps que mise en liberté d'une molécule d'eau.

C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.CO
$$\stackrel{Az CH^3}{Az O}$$
+ NaOH=C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>CO<sup>2</sup>Na+H<sup>2</sup>O+CH<sup>2</sup>Az<sup>2</sup>
Nitrosométhylbenzamide.

Diazométhane.

Il se dégage un gaz jaune, qui n'est autre que le diazométhane.

b) Au lieu de nitrosométhylbenzamide, on peut employer encore d'autres composés renfermant à la fois un groupement méthyle CH³ et un groupement nitrosyle AzO

relies à un atome d'azote — Az (2), par exemple la

a fourni à M. von Pechmann les meilleurs résultats. Voici d'ailleurs la suite des opérations :

On commence par préparer le méthyluréthane en faisant réagir le chloroformiate d'éthyle sur la méthylamine :

<sup>(1)</sup> Berichte d. deutsch-Chem. Gesell, t. XXVII, p. 1868.

<sup>(2)</sup> Von Pechmann, Berichte, t. XXVIII p. 855.

+ CH<sup>3</sup>. Az<sup>2</sup>. HCl. + Chlorhydrate de méthylamine.

Le méthyluréthane, traité ensuite par le nitrite de soude et l'acide sulfurique, ou encore soumis à l'action des vapeurs rutilantes en solution éthérée, fournit le nitrosométhyluréthane, qui donne enfin le diazométhane sous l'influence de la potasse.

Cette dernière phase de la préparation est conduite de la manière suivante :

On chauffe, au bain-marie, dans un petit ballon relié à un réfrigérant descendant, un faible volume (de 1 à 5<sup>ce</sup>) de nitrosométhyluréthane dissous dans 40 à 50<sup>ce</sup> d'éther pur, avec un volume de solution à 25 p. 100 de potasse dans l'alcool méthylique supérieur de 1/5 au volume de nitrosométhyluréthane mis en œuvre. Aussitôt, tout se colore en jaune, liquide du ballon, vapeurs qui le remplissent, ainsi que le réfrigérant, et éther qui passe. On arrête l'opération lorsque tout est décoloré, aussi bien ce qui passe que ce qui reste dans le ballon.

Le rendement est d'environ 50 p. 100 (1<sup>cc</sup> de nitrosométhyluréthane fournit généralement 0<sup>c</sup>,2 de diazométhane).

c) MM. Bamberger et Renauld (1) ont obtenu le diazométhane d'une façon toute différente, en faisant réagir l'hydroxylamine sur la dichlorométhylamine. L'équation suivante rend compte de la formation de diazométhane dans cette réaction :

CH<sup>3</sup>. AzCl<sup>2</sup> + AzH<sup>2</sup>. OH = CH<sup>2</sup> Az<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O + 2HCl. Dichlorométhylamine + flydroxylamine = Diazométhane

D'après les auteurs, on dissout le chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool méthylique; on ajoute à la solution, en refroidissant, une solution concentrée de méthy-

<sup>(1)</sup> Berichte d. deutsch-Chemie Gesell, t. XXVIII, p. 1682.

late de sodium dans l'alcool méthylique, et on fait tomber goutte à goutte dans cette liqueur la dichlorométhylamine dissoute dans l'éther absolu. Le gaz se dégage bientôt, colorant tout l'appareil. L'opération est terminée lorsque l'éther qui distille passe incolore.

Les rendements, dans cette préparation, ne sont que de 18 p. 100. Il suit de là que le meilleur procédé de préparation du diazométhane actuellement connu est celui de M. von Pechmann, que nous avons décrit plus haut, et qui consiste à décomposer par la soude le nitrosométhyluréthane.

Propriétés. — a) Le diazométhane est un gaz jaune, qui se liquéfie dans le voisinage de 0°.

Ce gaz est extrêmement toxique, de même que le nitrosométhyluréthane qui sert à le préparer, et irrite fortement les organes respiratoires. On ne saurait trop recommander d'être prudent quand on manipule ces corps.

Son action sur les diverses substances chimiques est très remarquable.

b) Les acides étendus décomposent immédiatement le diazométhane, en mettant le gaz azote en liberté. Avec l'acide chlorhydrique, par exemple, il y a production de chlorure de méthyle et dégagement d'azote :

Comme cas particulier et intéressant, l'acide cyanhydrique se transforme en acétonitrile

Les phénols sont le plus souvent convertis en éthers méthyliques par le diazométhane. Exemple:

2º 
$$C^6H^2 \underbrace{\left\langle OH \atop \left\langle (AzO^2)^3 \right\rangle}_{\text{Acide picrique}} + CH^2Az^2 = C^6H^2 \underbrace{\left\langle OCH^3 \atop \left\langle (AzO^2)^3 \right\rangle}_{\text{Trinitroanisol.}} + Az^3$$

Acide picrique
ou trinitrophénol.

De même, le diazométhane fournit, avec les bases organiques, les bases méthylées correspondantes. La paratoluidine (1) CH³—C°H³—AzH²(4), par exemple, donne la méthylparatoluidine (1) CH³—C°H³—AzHCH³(4).

Les faits qui précèdent suffisent à montrer que le diazométhane, en somme, est un puissant agent de méthylation. Comme tel, il peut rendre des services dans un certain nombre de cas où les procédés usuels ne sont pas satisfaisants. C'est ainsi, par exemple, que la méthylphtalinidine C'H' CO Az CH's se forme très facilement et en quantité théorique dans l'action du diazométhane sur la phtalinidine C'H' CO Az H.

c) L'iode en solution éthérée décolore la solution de diazométhane en se décolorant lui-même; il y a formation d'iodure de méthylène et dégagement d'azote

$$CH^{2}Az^{2} + I^{2} = CH^{2}I^{2} + Az^{2}$$
.

Cette réaction s'effectue quantitativement, molécule à molécule; elle constitue un procédé de titration très simple des solutions de diazométhane.

d) Le diazométhane peut fixer de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame du sodium et de l'alcool; le composé qui prend naissance dans la réduction est un dérivé de l'hydrazine de Curtius, la méthylhydrazine:

$$CH^2 \Lambda z^2 + H^4 = CH^3 \Lambda z^2 H^8$$
Diazométhane. = Méthylhydrazine.

Il s'unit intégralement à un certain nombre de composés non saturés. Avec le fumarate de méthyle, par exemple, il donne l'éther méthylique de l'acide pyrazoline-dicarbonique:

Ce dernier corps, qui fond à 97°, est décomposé par l'acide chlorhydrique étendu à l'ébullition, avec formation de chlorhydrate d'hydrazine AzH<sup>2</sup>—AzH<sup>2</sup>—HCl.

e) Vis-à-vis du nitrate d'argent et de la liqueur de Fehling, le diazométhane se comporte comme l'éther diazoacétique de Curtius, en le réduisant avec une grande facilité,

L'oxyde mercurique est également réduit, même à la température ordinaire.

Si nouveaux que soient les résultats que nous venons d'exposer, l'industrie chimique a déjà commencé à en tirer parti. Ce sont surtout les propriétés méthylantes du diazométhane dont nous avons parlé qu'on utilise dans la fabrication de divers composés méthyliques, difficiles à obtenir par les voies ordinaires. Le seul obstacle sérieux à son emploi en grand sera toujours son extrême toxicité, qui oblige à s'entourer des plus minutieuses précautions, si l'on veut éviter de graves accidents.

L'homologue immédiatement supérieur du diazométhane est le diazoéthane CH³—CHAz². Ce composé a déjà été obtenu par M. Von Pechmann, qui a employé à cet effet une méthode analogue à celle qui l'a conduit à la découverte du diazométhane. L'étude du diazoéthane n'est pas encore terminée.

#### BIBLIOGRAPHIE

Formulaire des médicaments nouveaux, pour 1898, par M. H. Bocquillon-Limousin (1). — On sait que l'auteur

<sup>(1)</sup> Paris, J.-B. Baillière et fils, 1 vol. in-18 de 300 pages, 3 francs.

avait eu déjà la pensée heureuse de condenser en un petit volume tous les renseignements qui peuvent éclairer le médecin et le pharmacien sur la nature, la valeur thérapeutique et la posologie de ces trop nombreuses nouveautés qui envahissent chaque jour le domaine de la matière médicale. M. Bocquillon offre aujourd'hui la 8º édition de son Formulaire, édition établie avec l'aptitude professionnelle, l'ardeur et la conscience scientifiques qu'on lui connaît. Les praticiens y trouveront de plus nombreux détails sur des produits qui ont dejà conquis officieusement leur place dans la thérapeutique et des renseignements utiles sur ceux qui ne constituent encore que des nouveautés peu connues.

La méthode qui a présidé à la confection de ce petit volume apporte une grande clarté dans sa rédaction; la table, elle-même, indique pour un grand nombre de produits, le mode d'emploi le plus usuel et le plus exactement dosé. Cette nouvelle édition du Formulaire de M. H. Bocquillon-Limousin sera certainement accueillie avec la même faveur que les éditions précédentes.

Tarif des douanes de France. — Il comprend quatre volumes de l'Imprimerie Nationale, au millésime 1897.

Le premier est le Tarif lui-mème. Le second est intitulé: Observations préliminaires, règles générales; il comprend, dit M. Pallain, l'éminent directeur général des Douanes, six subdivisions qui y ont été établies sous les titres ci-après: Règles générales; — Régimes spéciaux; — Traités de commerce et de navigation; — Cabotage et emprunt du territoire étranger; — Impôt du sel et pêches maritimes; — Droits accessoires. On a, en outre, indiqué dans un Appendice les mesures auxquelles la douane concourt en ce qui concerne les Primes à la marine marchande, la Police sanitaire du bétail, les prohibitions et restrictions concernant le Phylloxera et le Doryphora.

Les deux autres ont pour titre: Notes explicatives du tableau des droits; elles servent de règles aux employés. On y trouve la description détaillée d'un très nombre

de marchandises. Ces notes ont aussi pour objet, soit de déterminer les conditions de l'application des taxes, soit de spécifier les produits réunis sous une dénomination, soit d'indiquer les assimilations légalement ordonnées.

C'est une œuvre considérable où l'on rencontre à la fois la haute compétence de celui qui a présidé à son organisation, et le travail intelligent et minutieux de ceux à qui il a été confié et qui l'ont si bien exécuté.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences. — 7 février 1898. — M. Cazeneuve et Moreau : Uréthanes aromatiques de la conicine. — M. Th. Sclæsing fils: Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes. — 14 février 1898. A. Etard et G. Meker : Sur un hydrure de dicamphène cristallisé. — M. H. Imbert : Action de la cyanamide sur le bromanile en présence de la potasse. — M. A. Lacroix : Formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température : à une température moins élevée le gypse se transforme en un sulfate anhydre différant de l'anhydrite par ses propriétés cristallographiques et physiques.

### SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Séance annuelle du 5 janvier 1898.

Rapport sur les prix de thèses (section des sciences physiques), lu dans la séance du mercredi 1er décembre 1897, par M. Ch. Moureu, rapporteur, au nom de la Commission. (MM. Bucker, président; Voiry, Moureu.

### Messieurs,

C'est avec un vif regret que nous constatons combien peu l'honneur d'être lauréat de la Société de Pharmacie a été sollicité cette année: un seul travail, en effet, présenté par M. Dufau, a été soumis à l'examen de votre commission. Si, comme nous le verrons plus loin, la thèse de M. Dufau est de celles, — non inconnues d'ailleurs ici, loin de là — qui, par leur nature, peuvent jusqu'à un certain point compenser la penurie par la qualité, l'état de choses sur lequel j'appelle spécialement votre attention n'en est pas moins fâcheux; et, s'il se prolongeait, il y aurait peut-ètre lieu de s'en inquièter,

et de voir s'il ne renferme pas quelque enseignement utile pour l'avenir.

La thèse de M. Dufau a pour titre: Sur quelques oxydes doubles cristallisés obtenus à haute température.

Les oxydes métalliques sont des composés fort curieux. Tout n'a pas été dit ni fait sur ces corps, pourtant à la base même de la chimie, et qui ont occupé à la fois les esprits les plus sagaces et les plus habiles expérimentateurs depuis Lavoisier jusqu'à nos jours. Leur étude nous réserve encore de belles découvertes, et peut-être de grandes surprises. On en a comme une sorte d'intuition, quand on songe aux différences essentielles dans les propriétés physiques et chimiques de ces composés, suivant les circonstances dans lesquelles ils sont obtenus, suivant leur état d'hydratation, suivant la température et aussi suivant la pression à laquelle on les soumet à l'expérience.

Chacun sait que l'oxyde mercurique, jaune lorsqu'il est préparé par précipitation, est rouge lorsqu'il est obtenu par voie sèche. Celui-ci est à peine attaquable par l'acide oxalique et par le chlore; celui-là se dissout à froid dans l'acide oxalique, et l'action du chlore sur ce produit est très énergique.

Traitez un sel de cuivre en solution par la potasse, vous obtenez un précipité bleu. Portez le tout à l'ébullition, ce précipité devient noir en restant amorphe. Soumettez-le, au contraire, à la congélation, comme l'a fait naguère notre collègue M. Villiers, il cristallise au bout de quelques heures dans toute la masse.

Enfin, dernièrement, qui de vous n'a lu avec pleine satisfaction le remarquable travail de M. Engel sur les composés de l'étain, dans lequel ce savant a si bien mis en lumière les différents acides stanniques, jusque-là à peine entrevus, et en tout cas mal définis?

Je pourrais multiplier les exemples, si ceux qui précèdent ne suffisaient amplement à faire ressortir toute l'importance et tout l'intérêt que présente l'étude méthodique et rationnelle des oxydes métalliques.

Si l'on se demande à quoi peuvent tenir, au fond, toutes

ces variations dans les propriétés essentielles, selon les conditions, d'un seul et même oxyde, on est logiquement conduit à considérer les diverses modifications comme différant les unes des autres par les quantités de chaleur qu'elles renferment et par leurs condensations moléculaires.

L'isomérie, ou plus exactement la polymérie, nous apparaît des lors naturellement et avec toutes ses conséquences, entrainant avec elle des différences fondamentales dans l'aspect extérieur, la stabilité, l'aptitude à réagir sur d'autres corps, etc. Le jour n'est peut-être pas éloigné où nous pourrons, grâce aux progrès de la chimie physique et de la chimie des hautes temératures, pratiquer commodément, par ce qu'on pourrait appeler un paradoxe calorifique, la cryoscopie du rouge et du rouge blanc, comme cela a d'ailleurs été fait déjà dans un petit nombre de cas. Ce jour-là, nous mesurerons couramment dans nos laboratoires la grandeur moléculaire de la plupart des composés minéraux et en particulier des oxydes, dont l'état de condensation nous est presque toujours inconnu. Ce jour-là, nous comprendrons pourquoi l'oxyde de chrome préparé à basse température, par exemple, est très soluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxyde cristallisé obtenu au rouge y est complètement insoluble; et cela, tout aussi aisément que nous comprenons aujourd'hui pourquoi l'aldéhyde formique présente de si lointains rapports avec l'arabinose, le glucose ou le lévulose. qui possèdent cependant une composition centésimale identique à la sienne.

Messieurs, c'est dans le vaste champ d'expériences offert par les oxydes métalliques que s'est engagé M. Dufau, sur les conseils de notre collègue M. Moissan. Son travail nous fait précisément connaître, entre autres choses, quelques cas nouveaux et frappants de ces isoméries d'oxydes dont nous parlions tout à l'heure, isoméries qui se manifestent visiblement par des vaiations dans les capacités de saturation des oxydes, suivant la température à laquelle ils sont portés.

Avant M. Dufau, d'ailleurs, il est juste de le dire,

M. Viard et M. Rousseau avaient mis en évidence l'importance du degré de la température sur le mode de combinaison de certains oxydes acides. L'emploi de fondants et d'intermédiaires, en dépit des beaux résultats qu'il avait fournis à Ebelmen, Daubrée, Sainte-Claire-Deville, pour ne citer que les principaux, limitait nécessairement les conditions thermiques des expériences; et, d'ailleurs, la chaleur fournie au mélange réagissant n'avait jamais dépassé la chaleur blanche.

M. Dufau s'est proposé de voir comment les oxydes métalliques se comporteraient les uns vis-à-vis des autres aux températures élevées que l'électricité permet d'atteindre, et d'étudier les oxydes particuliers qui pourraient résulter de leur combinaison.

L'idée dont il est parti — l'auteur nous l'explique dès le début de son travail — a sa source dans une observation faite par M. Moissan au cours de ses belles recherches sur la chimie des hautes températures, à savoir que certains oxydes métalliques se combinent très facilement dans le four électrique avec la chaux du four.

M. Dufau divise son travail en cinq parties, dans lesquelles il étudie successivement l'action des oxydes de chrome, de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt sur les oxydes alcalino-terreux et sur la magnésie.

Tout d'abord, montrons comment, d'une façon générale, ont été conduites les expériences. Ce point, par sa nouveauté, ne manque pas d'intérêt.

Parmi les modèles de fours électriques proposés par M. Moissan, c'est le four en carbonate de chaux qui a été choisi : il est à peine besoin de faire remarquer que, dans le cas actuel, l'usage des creusets en charbon, qui eut réduit les oxydes, était formellement interdit. Le mélange des oxydes purs et anhydres, préalablement calciné au four Perrot, est introduit directement dans la cavité du four électrique, en ayant soin de la séparer des parois par une couche épaisse et fortement tassée d'oxyde basique, de façon à éviter l'intervention de la chaux du four dans la réaction. On fait aussitôt jaillir l'arc électrique. L'expérience terminée, on isole le produit et on l'analyse.

Voyons maintenant les résultats. Je me bornerai, messieurs, à vous en faire un résumé succinct. Je craindrais, en effet, si je les exposais avec trop de détails, de fatiguer votre attention.

Independamment de la reproduction par synthèse d'un certain nombre de corps connus, dont il a complété l'étude, tel que le chromite de magnésium Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. MgO et le chromite de calcium Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. CaO, M. Dufau a obtenu les composés nouveaux suivants:

1° Le tétrachromite de barium 4 Cr. O. BaO, type absolument inconnu jusqu'aujourd'hui, dont l'existence établit que le chrome possède, comme l'étain et le silicium, la propriété de s'accumuler dans une molécule;

2º Le manganite tricalcique MnO<sup>2</sup>. 3 CaO, qui vient compléter la série des manganites de calcium obtenue par M. Rousseau;

3º Le cobaltite neutre de magnésium MgO, CoO<sup>3</sup>, qui porte à trois le nombre des cobaltites actuellement connus;

4° Le dinichelite de barium 2 Ni O<sup>2</sup>, Ba O, confirmant les hypothèses faites sur l'existence du bioxyde de nickel Ni O<sup>2</sup> analogue au bioxyde de cobalt Co O<sup>2</sup>.

L'auteur, embrassant ensuite dans un coup-d'œil d'ensemble ses propres résultats et ceux de ses devanciers, en déduit quelques conclusions intéressantes, au point de vue théorique, conclusions directement liées aux phénomènes d'isomérie.

Il nous montre d'abord que les sesquioxydes de fer et de chrome, oxydes indifférents, qui perdent leur caractère basique entre 900 et 1.000°, conservent leur propriété acide aux plus hautes températures que l'on puisse actuellement atteindre. et se combinent directement, sans aucun besoin d'intermédiaire, avec les oxydes basiques tels que la magnésie, la chaux et la baryte,

L'auteur explique ensuite comment la capacité de saturation du sesquioxyde de chrome subit, à ces hautes températures, des variations intéressantes, dont le sens semble dépendre à la fois de la nature de l'oxyde basique et de l'intensité de l'arc employé.

Rapprochant enfin le manganèse, le nickel et le cobalt

par l'existence d'un bioxyde à caractères acides pour chacun de ces trois métaux, il établit que la stabilité va en décroissant régulièrement des manganites aux nickelites.

Tout cela s'enchaîne logiquement et vient apporter une clarté nouvelle sur les relations et les affinités des divers métaux étudiés.

Messieurs, ce qui précède ne saurait vous donner qu'une idée imparfaite de la thèse de M. Dufau. L'auteur, en effet, au cours de son laborieux travail, a eu à surmonter des difficultés de toute nature qui se sont présentées à tout moment.

Les conditions de chauffe pour chaque cas n'ont été déterminées qu'après de nombreux tâtonnements. Les courants utilisés étaient d'intensité variable, et la durée de l'expérience variait nécessairement avec la fusibilité des oxydes en présence, et aussi avec l'intensité et la force électromotrice des courants employés. L'expérience terminée, il fallait, au milieu d'une masse souvent très complexe, isoler et purifier le produit de la réaction. Chaque cas exigeait un procédé particulier, parfois fort minutieux et délicat, certains des composés obtenus étant facilement altérables.

Malgré ces obstacles matériels, l'auteur a obtenu des composés bien cristallisés, dont il a effectué avec exactitude les analyses souvent difficiles et toujours très longues et étudié avec soin les diverses propriétés physiques et chimiques. Il est arrivé, pratiquement et théoriquement, à des résultats qui, pour n'être pas très nombreux, n'en constituent pas moins, par leur netteté et leur précision, une importante contribution à l'histoire des oxydes métalliques envisagés aux hautes températures.

Messieurs, à l'unanimité, votre commission vous propose de décerner la médaille d'or de notre Société à M. Dufau. Elle espère que vous voudrez bien ratifier par votre vote ses conclusions.

Ch. Moureu.

## SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

#### Séance du 9 férvier 1898.

M. Bocquillon présente une note sur les gelées d'agaragar complétant celle que M. Gallois a lue à la dernière séance. Pour préparer cette gelée, on met 10 grammes de gélose sèche dans un litre d'eau qu'on laisse pendant une demi-heure à la température ambiante, puis on porte à l'ébullition et on filtre à travers une étamine.

Voici la liste des médicaments qu'on peut incorporer à l'agar-agar et de ceux qu'on ne peut lui associer :

1º Substances miscibles à l'agar-agar. — A) substances solubles : l'eau de chaux, le sel marin, le bicarbonate de soude, le borax, l'acide pyrogallique, le vinaigre, le chlorydrate de cocaïne, la résorcine, l'iodure de potassium, la créosote, l'ichthyol, le nitrate d'argent, l'arséniate de soude, le perchlorure de fer, le tannin, l'antipyrine, le phénol, l'argotine, les extraits aqueux, etc.

B) Substances insolubles: le sous-nitrate de bismuth. le dermatol, presque tous les hydrargyriques, le sulfate de chaux, le naphtol camphré, l'oxyde camphré, l'oxyde de zinc, le talc, etc.

2º Substances non miscibles. — L'acide salicylique, le menthol, le thymol, l'iodol, l'airol, l'aristol, l'iodoforme, l'iode, le camphre, l'acide chrysophanique, l'essence de Wintergreen, le naphtol, l'huile de foie de morue. le soufre sublimé et lavé, l'essence de térébenthine, etc.

On peut obtenir, en ajoutant 10 p. 100 d'alcool, la miscibilité pour le camphre, l'acide chrysophanique, le thymol, l'acide salicylique, le menthol.

L'addition de 2 grammes de poudre de savon permet d'incorporer à la gélose de l'huile de cade.

M. Poulet (de Plancher-les-Mines) envoie une note concernant les avantages du tubage momentané de la glotte dans le croup. Le tubage permanent demandant à être étroitement surveillé par un personnel bien stylé, peut être remplacé par le tubage momentané pratiqué soit avec un tube d'O'Dwyer, soit avec une sonde uréthrale

de calibre convenable. On peut, en laissant en place pendant cinq minutes une sonde entourée d'une mèche fine imbibée d'une solution de nitrate d'argent, combattre le spasme et permettre au petit malade de respirer et d'expulser ensuite des fausses membranes.

M. Gouguenheim, à propos du traitement du lymphatisme, retrace les caractères cliniques qui différencient le scrofuleux de l'adénoïdien. L'aspect dn scrofuleux, nez épaté, lèvres épaisses, chapelets ganglionnaires, diffère sous tous les rapports de celui de l'adénoïdien. Le traitement chirurgical qui, chez les adénoïdiens, donne presque toujours d'excellents résultats, est quelquefois contre indiqué chez les scrofuleux.

M. Petit est chargé de réunir les sections de pharmacie et des sciences accessoires pour décider de la conduite à tenir dans le cas où certains médicaments usuels sont prescrits sous un nom déposé : le médecin ayant prescrit de l'antipyrine, par exemple, le pharmacien a-t-il le droit de délivrer le produit étiqueté dans son officine dimethyloxyquinizine ou analgésine; le médecin a-t-il eu l'intention de prescrire le produit de Knorr, et le pharmacien est-il obligé de donner cette antipyrine à l'exclusion de toute autre? De même pour l'exalgine, etc.

FERD. VIGIER.

### VARIÉTÉS

M. Béhal, agrègé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, a été nommé maître de conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

Ont été nommés :

Officiers de l'Instruction publique :

MM. Crinon;

Esmenard, pharmacien à Paris; - Ferdinand Jean, chimiste à Paris; -Tissot, pharmacien à Paris; - Wurtz, pharmacien à Paris.

Officiers d'académie:

MM. Bidet dit Paul Talber, pharmacien à Paris; — Dumouthiers, pharmacien à Paris; — Geoffrion, pharmacien à Paris; — Josset, pharmacien à Paris; — Lafay, pharmacien à Paris; — Monfet, pharmacien à Paris; — Mousnier, pharmacien à Sceaux; — Preudhomme, pharmacien à Paris; — Rocques, chimiste au laboratoire municipal de Paris; Froidevaux, chimiste au laboratoire municipal de Paris; — Rousseau Langwelt, pharmacien à Paris; - Vernade, pharmacien à Paris; - Viellard, pharmacien à Paris.

# TRAVAUX ORIGINAUX

Le service pharmaceutique militaire à l'Étranger; par M. LEROY (1).

En lisant dans les Débats parlementaires officiels du 26 janvier 1898, l'affirmation apportée par le rapporteur du budget de la guerre que le nombre des pharmaciens militaires français était considéré comme excessif depuis plusieurs années, il m'a semblé qu'une étude du service pharmaceutique dans les armées étrangères, au point de vue de l'organisation et du personnel employé, mériterait d'attirer l'attention de la Société de Pharmacie et de tous les pharmaciens de France.

800 de nos confrères font, en effet, partie soit de la réserve, soit de l'armée territoriale. A ce titre, ils ne peuvent manquer de s'intéresser aux organismes divers institués par les différentes nations pour assurer la distribution des médicaments aux malades militaires.

En France, le nombre des pharmaciens militaires est actuellement de 114; c'est ce personnel « excessif « qui est chargé d'assurer le service pharmaceutique en France, en Corse, en Algérie et en Tunisie, et, n'en déplaise à l'honorable rapporteur du budget de la guerre, il n'y parvient qu'avec les plus grandes difficultés.

Ce chiffre de 114 est sensiblement inférieur, toutes proportions gardées, à celui des pharmaciens militaires de la plupart des autres nations européennes, notamment de l'Allemagne.

L'Allemagne, en effet, emploie 217 pharmaciens militaires pour 20 corps d'armée et 98 hôpitaux ou autres services, tandis que la France compte seulement 114 pharmaciens militaires pour 20 corps d'armée et 75 établissements hospitaliers ou autres services.

<sup>(1)</sup> Société de Pharmacie.

De l'examen comparé du service pharmaceutique des deux nations résulte cette conclusion (qui devient l'évidence même en présence de la nécessité d'assurer le service des 34 hôpitaux militaires dispersés de l'autre côté de la Méditerranée en Algérie et en Tunisie), que ce nombre de 114 pharmaciens militaires constitue, pour la France, la limite minima qu'on ne saurait franchir sans compromettre gravement le fonctionnement du service sanitaire tout entier.

Les documents suivants, qui viennent à l'appui de ces considérations, sont tirés de sources authentiques; ils donnent un aperçu succinct, mais précis, des organisations étrangères.

ALLEMAGNE. — Temps de paix. — Deux services pharmaceutiques distincts: 1° pour le ministère de la guerre ret les offices sanitaires des corps d'armée; 2° pour les hôpitaux militaires.

1º Ministère de la guerre et offices sanitaires des corps d'armée. — Le service y est assuré par un cadre de 21 pharmaciens: 1 pharmacien-major de l'état-major et 20 pharmaciens-majors de corps d'armée.

Le pharmacien-major de l'état-major fait partie de la section médicale du ministère de la guerre prussien. Il traite toutes les questions techniques relevant de sa spécialité, et aussi les questions de personnel concernant les pharmaciens de l'armée active et de la réserve.

Les vingt pharmaciens-majors de corps d'armée sont « conseils » du médecin-chef du corps d'armée. Ils prennent part aux travaux de l'office sanitaire (personnel pharmaceutique de l'armée active et de la réserve, approvisionnements du corps d'armée, examen des comptes). Ils sont les chefs du laboratoire de chimie. Ils visitent au moins une fois tous les deux ans, toutes les pharmacies des hôpitaux et des postes de médicaments du corps d'armée.

2º Hôpitaux militaires. — Le service pharmaceutique des hôpitaux militaires est assuré par les pharmaciens

volontaires d'un an, qui, en même temps, reçoivent l'instruction nécessaire pour remplir les fonctions de pharmaciens de campagne.

Pour être admis comme volontaires d'un an, les pharmaciens doivent avoir passé l'examen d'approbation (dernier examen). Ils sont placés dans les hôpitaux militaires au nombre de 1 à 3 et même 5.

Les appels sont faits le plus souvent en avril et en octobre, toujours de manière à ne pas renouveler tout le personnel d'un même hôpital à la même époque.

Le chef militaire désigné pour diriger le service pharmaceutique de l'hôpital, est un médecin-major de la garnison, nommé pendant une année par la direction de santé, à l'exclusion de tout autre service ou conjointement, suivant l'importance de l'hôpital.

Il y a en Allemagne 98 hôpitaux ou services, dans lesquels sont employés 196 pharmaciens diplômés, volontaires d'un an (1); ce qui représente, avec les 21 pharmaciens-majors du cadre, 217 pharmaciens qui concourent à l'exécution du service pharmaceutique en temps de paix.

Après une année de service, les volontaires d'un an sont appelés à subir un examen d'aptitude. S'ils sont reconnus aptes, ils passent dans la réserve avec le titre de « pharmacien sous-aide ». Ces pharmaciens sous-aides, après un minimum de deux ans de grade, si leur conduite a été irréprochable, sont nommés « pharmaciens supérieurs » (employés militaires supérieurs).

Temps de guerre. — Les 20 pharmaciens-majors de corps d'armée conservent en campagne leurs attributions du temps de paix : ils sont les « conseils » des directeurs du service de santé et ils ont la surveillance du service pharmaceutique de toutes les formations sanitaires du corps d'armée mobilisé.

Les pharmaciens supérieurs de réserve sont employés : 1° A l'intérieur, dans les directions de corps d'armée en

<sup>(1)</sup> Du service pharmaceutique dans l'armée et la marine allemandes, par le docteur Salzmann, pharmacien-major de corps d'armée (corps de la Garde). Berlin, 1894.

remplacement des pharmaciens-majors des corps d'armée mobilisés;

2º Comme pharmaciens de campagne, dans toutes les formations sanitaires sans exception (détachements sanitaires, hôpitaux de campagne et d'étapes, dépôts de réserve d'hôpitaux, dépôt général d'approvisionnements); 3º Comme pharmaciens de forteresse.

Dans les hôpitaux de l'intérieur du temps de paix ou de nouvelle formation, le service est fait : 1° par les pharmaciens sous-aides de réserve; 2° par les pharmaciens (militar-apotheker) qui n'ont pu satisfaire à l'examen d'aptitude après leur volontariat; 3° par les volontaires d'un an; 4° au besoin par des requis.

Cette organisation allemande que nous venons de donner avec quelques détails est loin d'être à l'abri de toute critique. On ne peut s'empêcher de constater que ce renouvellement perpétuel de pharmaciens volontaires d'un an sous les ordres d'un directeur-médecin, qui n'est en réalité qu'un chef militaire et qui ne peut être en tout cas un guide dans l'exercice de la profession, ne doit pas être favorable à la bonne exécution du service pharmaceutique et doit surtout être un obstacle à l'amélioration de ce service.

Il faut tout l'esprit de discipline allemand pour obtenir des résultats suffisants au moyen d'une telle institution, où l'on voit que directeurs et subordonnés sont des hôtes de passage sans autre contrôle professionnel supérieur qu'une inspection qui n'a lieu que tous les deux ans.

Mais cette organisation spéciale résulte de la législation pharmaceutique civile. En Allemagne, le nombre des pharmacies est limité; beaucoup de pharmaciens reçus attendent pendant longtemps la vacance d'une officine, et les notes qu'ils obtiennent soit comme pharmaciens volontaires, soit comme pharmaciens supérieurs, soit même comme pharmaciens-majors, leur constituent des titres qui leur permettent de devenir plus facilement titulaires d'une pharmacie vacante.

Il en résulte que les pharmaciens militaires allemands

sont pour ainsi dire des pharmaciens temporaires de l'armée, dont le stage militaire s'est plus ou moins prolongé, et cela est si vrai que, parmi les 21 pharmaciens-majors du cadre essentiel, un seul a actuellement plus de dix années de service.

En France, où le concours de quelques pharmaciens requis est déjà extrêmement difficile à obtenir, on ne pourrait appliquer cette organisation qu'en renonçant à des traditions séculaires et en bouleversant toute notre législation pharmaceutique.

Nous allons passer plus rapidement en revue le service pharmaceutique des autres nations.

AUTRICHE-HONGRIE. — Temps de paix. — Le service du temps de paix comporte : 1° une direction des médicaments du ministère de la guerre; 2° un dépôt de médicaments à Vienne; 3° 26 hôpitaux de garnison pourvus d'une pharmacie; 4° 11 pharmacies de garnison.

Le service est assuré par 81 pharmaciens militaires, secondés par les pharmaciens volontaires d'un an qui sont nommés pharmaciens de réserve s'ils sont reconnus aptes.

Temps de guerre. — En campagne, le service est assuré par les pharmaciens du cadre et par les pharmaciens de réserve; et, si c'est nécessaire par ceux de la Landwehr et du Landsturm.

Comme en Allemagne, à toutes les formations sanitaires sont affectés des pharmaciens du cadre ou de la réserve.

ITALIE. — Temps de paix. — Le cadre des pharmaciens militaires est de 106; ils sont employés: 1° à l'inspection sanitaire au ministère de la guerre; 2° à la pharmacie centrale militaire de Turin; 3° dans les hôpitaux militaires.

Les pharmaciens des hôpitaux ont comme aides des « adjudants de pharmacie » qui reçoivent une instruction spéciale.

Temps de guerre. — Un pharmacien en chef et trois pharmaciens sont affectés à chaque direction sanitaire;

les trois derniers sont à la disposition du directeur pour combler les vides qui peuvent se produire dans les hôpitaux de campagne.

Dans les formations sanitaires il y a un pharmacien par hópital de campagne; un pharmacien par hópital de montagne (50 lits); un pharmacien par train sanitaire; deux pharmaciens par dépôt de réserve d'hôpital.

L'institution des pharmaciens de réserve n'existe pas en Italie; le temps de service est pour tous de trois ans, et la faculté très onéreuse de ne faire qu'un an est réservée à quelques privilégiés.

Russie. — Temps de paix. — Le cadre du temps de paix est de 130 pharmaciens militaires. Ils sont employés dans les dépôts de médicaments, dans les hôpitaux et dans les lazareths.

Il existe 6 dépôts de médicaments : Saint-Pétersbourg, Moscou, Kiew, Bobrouisk, Stawropol et Tiflis.

Les hôpitaux sont divisés en 4 classes: ceux de 1<sup>re</sup> et de 2<sup>e</sup> classe ont 2 pharmaciens, ceux de 3<sup>e</sup> et de 4<sup>e</sup> classe en ont 4; les lazareths n'en ont d'ordinaire qu'un seul.

Les pharmaciens militaires sont secondés par les volontaires d'un an « aides suppléants », et par des infirmiers spéciaux qui arrivent à prendre rang dans la 14° classe des employés.

En quittant le service les aides suppléants sont nommés pharmaciens de réserve.

Temps de guerre. — En campagne, un pharmacien de corps est attaché à chaque corps d'armée, et un pharmacien de division à chaque division. On place de préférence les pharmaciens de l'armée active dans les hôpitaux de campagne et ambulances et leurs emplois du temps de paix sont occupés par des pharmaciens de réserve.

Espagne. — Le cadre est actuellement (Annuaire de 1898) de 170 pharmaciens (Espagne, 77; Cuba, 66; Philippines, 27).

HOLLANDE. — En temps de paix et en campagne pour l'armée, la marine et les colonies, il y a un cadre de 83

pharmaciens et en plus des « servants de pharmacie » comme aides.

Belgique. — En temps de paix et en campagne, un cadre de 37 pharmaciens militaires et un personnel en sous-ordre comprenant 25 pharmaciens suppléants ou auxiliaires, au total 62 pharmaciens.

Suisse. — La Suisse n'ayant pas d'armée permanente n'a pas d'hôpitaux militaires. Par suite, il n'y a en temps de paix qu'un pharmacien d'état-major, directeur du service pharmaceutique attaché au département de la guerre.

Pour le temps de guerre, l'armée suisse dispose d'un cadre de 49 pharmaciens.

Nonwège. — Comme en Suisse, le service militaire est réduit à de courts exercices. Il n'y a en conséquence en temps de paix qu'un pharmacien d'état-major conseiller du « général sanitaire ».

En état de guerre la Norwège mobilise trois détachements sanitaires et dans chacun 15 hôpitaux de campagne. Il y a un pharmacien par hôpital de campagne, soit 45 pharmaciens, plus 2 pharmaciens et 3 élèves au dépôt médical qui, avec le pharmacien d'état-major, forment un cadre de 48 officiers.

ANGLETERRE. — En Angleterre, l'exercice de la pharmacie civile est libre, et dans l'armée de terre, les pharmaciens militaires n'existent pas. Il n'y a ni pharmacie centrale, ni dépôt de médicaments. Les pharmacies militaires dirigées par des médecins, tirent à grands frais leurs médicaments, préparés et divisés à l'avance, de deux grandes maisons de droguerie. Pour l'exécution du ser vice, les médecins sont aidés par des compounders, simples infirmiers. sans instruction professionnelle sérieuse.

Par contre, dans les hôpitaux de la marine, le service pharmaceutique est dirigé et exécuté par des pharmaciens de la marine au nombre de 14. En somme, à l'exception de l'armée anglaise qui se trouve dans une situation particulière et dont le système est très onéreux pour le Trésor, toutes les armées européennes possèdent un service pharmaceutique militaire sérieusement organisé.

L'Allemagne a une organisation ingénieuse en rapport avec ses lois sur l'exercice de la pharmacie et reposant sur le concours permanent d'un grand nombre de pharmaciens et aussi de médecins militaires distraits, à cet effet, de leur service normal.

Dans les autres armées, le personnel pharmaceutique est représenté par un cadre proportionné à l'importance des effectifs; les Pharmaciens du cadre sont en général secondés par des pharmaciens volontaires d'un an ou par des aides spéciaux, comme les adjudants de pharmacie en Italie.

D'autre part, toutes les armées, l'armée anglaise exceptée, constituent elles-mêmes leurs approvisionnements de médicaments: la France a pour ce service la Pharmacie centrale militaire de Paris et la Réserve de Marseille; l'Allemagne a une section de médicaments par corps d'armée; l'Autriche, un dépôt de médicaments à Vienne; l'Italie, une pharmacie centrale à Turin; la Russie, six dépôts de médicaments; la Belgique, la Pharmacie centrale d'Anvers; la Hollande, les Instituts centraux d'Amsterdam et de Batavia; l'Espagne, la Pharmacie centrale militaire de Madrid.

Enfin, dans toutes les armées, excepté en Russie où il existe un corps spécial, les pharmaciens militaires sont comme en France les experts chimistes de l'administration de la guerre.

En résumé, pour conclusion définitive, on peut dire que toutes les nations européennes se sont inspirées de cette simple et claire maxime, devenue tout à coup obscure, paraît-il, au clair soleil de notre France, que pour faire de la Pharmacie, même militaire et même en temps de paix, il était indispensable avant tout, d'avoir des pharmaciens.

Essais des bronzes monétaires; par M. Alf. RICHE (1).

5<sup>gr</sup> de bronze sont dissous à chaud, dans la plus faible quantité possible d'acide nitrique. La liqueur étendue d'eau est jetée sur un filtre et l'acide métastannique lavé et dosé par les moyens ordinaires.

On dilue la solution filtrée de façon à en constituer un demi-litre exactement: on en mesure  $50^{\circ\circ}$  qu'on verse dans le creuset en platine de l'appareil électrolytique décrit dans mon mémoire; on ajoute 6 à 8 gouttes d'acide sulfurique et on soumet le liquide à un courant de 2 volts. Le cuivre se dépose sur le cône en platine formant la cathode; sa surface immergée est de 40 à  $50^{\circ\circ}$ .

La source électrique indiquée dans ce travail était un élément de pile Bunsen ou Dulaurier, et nous l'avons employée jusqu'à ces temps derniers. L'ampèremètre marque au début 2 à 3/10° d'ampères, puis on descend peu à peu vers 0°. Avec deux creusets marchant à la fois, ou a 4 à 4,5/10° d'ampères. Avec trois creusets, on atteint un demi-ampère.

L'usage de ces piles a des inconvénients multiples : les acides sont d'un maniement incommode et désagréable, les vapeurs en sont nuisibles. Les zincs doivent être amalgamés; l'usure des acides en exige le renouvellement fréquent.

Nous leur substituons aujourd'hui, en attendant que l'électricité mécanique soit à notre disposition, trois éléments Daniell, chargés à la solution de sel ordinaire, qui représente un volt environ chacun. Cette pile est propre, sans acides ni vapeurs, de longue durée: huit jours au moins sans qu'on y touche; les zincs ne sont pas amalgamés, la constance est plus grande; enfin cette pile est très économique.

L'opération ne dure que trois, quatre ou cinq heures. On l'arrête lorsque quelques gouttes de liqueurs électro-

<sup>(1)</sup> C. R. de l'Ac. d. Sc. et Ann. de Chim. et de Phys. 4° série, t. XXX, p. 351.

lysée ne se colorent plus en brun-rougeâtre par l'addition d'une goutte de solution de bicarbonate de soude suivie de celle d'une goutte de ferrocyanure de potassium. L'ampéremètre, qui marque au début 4/10° d'ampères, indique à la fin 3,5 à 3,8. Le poids du cuivre est exact.

On sait que le bronze monétaire est formé de 95 parties de cuivre, 4 parties d'étain et 1 partie de zinc.

Pendant le temps qu'exige la détermination de l'étain et du cuivre, nous dosons le zinc par le procédé dit de la cémentation, qui est dù à Péligot, mon prédécesseur à la direction des essais à la Monnaie.

A cet effet, on pèse is de bronze et 0s, 5 d'étain fin qu'on introduit dans un petit creuset de charbon de cornue à gaz. On place un, deux ou trois de ces creusets, munis de leur couvercle en charbon, dans une caisse en terre réfractaire, qui est remplie de poussier de charbon, et on la lute avec de la terre forte.

Cette caisse est portée dans le moufle du fourneau de coupelle et chauffée au rouge pendant toute une journée.

Le lendemain, on retire les creusets, dans lesquels se trouve un petit culot homogène, très lisse, formé de cuivre et d'étain; le zinc s'est évaporé peu à peu par la chaleur. Si l'on ajoute de l'étain, c'est pour que l'alliage fonde facilement à la chaleur du mousse, qui ne dépasse guère le point de fusion de l'or.

Lorsque les mousses ne sont pas libres, nous faisons cette cémentation par le même moyen, dans un chalumeau à gaz de l'éclairage et à air. Dans ce cas, la température est assez haute pour qu'on ne soit pas obligé d'y ajouter de l'étain.

On y gagne en vitesse, car la volatilisation du zinc est complète en deux heures et demie à trois heures, tandis qu'il faut une chauffe de huit à neuf heures dans le mousse.

Le procédé de dosage du zinc par l'électrolyse, que j'ai publié en même temps que celui du cuivre, réussit bien, mais nous ne l'employons pas parce qu'il n'a pas la rapidité des deux précédents en raison de la circonstance suivante: la solution dont nous avons indiqué plus haut la préparation, et de laquelle on a séparé le cuivre, est

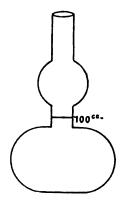
nitrique, et il faut, pour être certain du succès, chasser l'acide nitrique par l'évaporation à sec en présence d'acide sulfurique, saturer par l'ammoniaque, ajouter un sel ammoniacal et électrolyser la liqueur après l'avoir rendue faiblement acide.

Ces temps derniers encore (1), M. A. Hollard a publié une variante de cette méthode après beaucoup d'autres. Elle doit donner les mêmes bons résultats; mais, comme elle est aussi longue, on n'a pas d'intérêt à l'employer.

La méthode électrolytique possède un double avantage: elle n'exige pas la présence de l'opérateur et elle donne le résultat sous forme métallique, comme l'or dans le procédé de l'inquartation.

Dosages volumétriques simultanés de l'acide sulfurique et de la chaux dans les eaux, par M. Lucien Robin, chimiste au Laboratoire municipal de Paris.

J'ai cherché à doser rapidement l'acide sulfurique et la



chaux dans les eaux, ces deux éléments étant d'une grande importance, tant au point de vue de la potabilité que de l'alimentation des chaudières.

On prélève 100ce de l'eau à analyser dans un ballon d'une forme particulière, on ajoute 1/2ce ou 1ce, selon que l'eau est plus ou moins chargée. de la solution alcaline qui sert au traitement préalable pour le dosage de l'ammoniaque par le réactif Nessler (2), puis on porte à une douce ébullition pendant 5 minutes environ; on fait

refroidir sous un courant d'eau, puis on ramène à 100cc;

(1) C. R. de l'Ac. d. Sc., 21 juin 1897.

on melange en imprimant un rapide mouvement circulaire au ballon, puis on filtre exactement 50°c. Le filtre et son entonnoir sont places sur le ballon spécial.

Dosage de l'acide sulfurique. — On emploie la méthode déjà connue, de la précipitation par une quantité déterminée de chlorure de baryum, puis addition de chromate et mesure de l'excès.

Voici comment il convient d'opérer : les  $50^{\rm sc}$  de liqueur filtrée sont additionnés de 2 gouttes de tournesol et acidifiés par 5 à 10 gouttes d'acide chlorhydrique pur et on porte à l'ébullition pendant 3 ou 4 minutes pour chasser l'acide carbonique; on verse alors quelques gouttes d'ammoniaque pour neutraliser et sans retirer du feu, on verse exactement  $10^{\rm sc}$  de liqueur  $\frac{N}{20}$  de BaCl\*2H\*O, on retire du feu et laisse déposer au moins 15 minutes; on reporte à l'ébullition et verse  $10^{\rm sc}$  de liqueur  $\frac{N}{20}$  de chromate (1); après quelques instants d'ébullition on fait refroidir sous un courant d'eau et on filtre; on lave deux fois le ballon avec assez d'eau pour remplir chaque fois le filtre.

Le filtratum est additionné de 20<sup>cc</sup> d'une solution de sulfate ferreux (10<sup>gr</sup> de sel et 20<sup>cc</sup> d'acide sulfurique par litre) (2), puis on titre avec le permanganate décime normal l'excès de sel ferreux; supposons que nous ayons employé ainsi 3<sup>cc</sup>,3.

D'une part, et une fois pour toutes, on prélève 5<sup>cc</sup> de liqueur de chromate auxquels on ajoute 20<sup>cc</sup> de la solution ferreuse et on détermine la quantité de permanganate correspondant au sel ferreux non oxydé par le chromate, soit : 16<sup>cc</sup>.

<sup>(1)</sup> On pèse exactement 3ºr,690 de bichromate de potasse, on dissout dans l'eau, on sature par l'ammoniaque pure et complète au litre. Il faut s'assurer que 10°c de cette liqueur correspondent exactement à 10°c de solution de haryum, ce qui est facile.

<sup>(2)</sup> Cette liqueur peut être la même que celle que l'on emploie pour le dosage des malières organiques. (Méthodes du comité consultatif d'hygiène.)

D'autre part, on cherche la quantité de permanganate nécessaire pour oxyder 20<sup>cc</sup> de liqueur ferreuse, soit: 19<sup>cc</sup>,5.

Donc,  $19^{cc}$ ,5—16= $3^{cc}$ ,5 correspondant au fer oxydé (1). Ceci étant donné, supposons que dans un dosage nous ayons employé  $3^{cc}$ ,3 de permanganate, nous dirons:  $19^{cc}$ ,5— $3^{cc}$ ,3= $16^{cc}$ ,2, qui représentent la quantité de permanganate correspondant au sel ferreux oxydé par le chromate en excès, d'où nous déduirons

$$x = \frac{5 \times 16.2}{3.5}$$

x étant le nombre de centimètres cubes de chromate en excès, d'ou :  $x > 0.068 = \text{CaOSO}^3$  par litre d'eau; en effet, le nombre de centimètres cubes de chromate en excès représente celui de liqueur de baryum qui a servi à précipiter l'acide sulfurique.

Dosages comparatifs en milligrammes par litre:

| Par pesée. | Volumétriquement. | Oxygène consommé (2). |
|------------|-------------------|-----------------------|
| 11         | · 9               | 1,0                   |
| 70         | 72,2              | 4,1                   |
| 349        | 343               | 4                     |
| 396,4      | 398,4             | 3,8                   |
| 641,3      | 639,2             | 6,3                   |

Dosage de la chaux. — Le filtre qui a servi à la filtration pour le dosage de l'acide sulfurique est arrosé avec 5<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique au demi et lavé en emplissant deux fois le filtre d'eau chaude; on rend légèrement ammoniacal puis on ajoute 10<sup>cc</sup> d'une solution d'oxalate d'ammoniaque normal décime, on complète à 100<sup>cc</sup>, et après agitation on laisse déposer une demi-heure au moins.

Après ce repos on peut :

1º Doser dans une partie aliquote, 50cc, par exemple,

<sup>(1)</sup> Ce chiffre 300,5 est invariable, bien entendu.

<sup>(2)</sup> Nous donnons l'O correspondant à la matière organique pour faire voir que cette dernière influence peu les résultats.

l'acide oxalique en excès, après les avoir filtrés puis acidifiés par un peu d'acide azotique pur ;

2º Doser l'acide oxalique dans le précipité après avoir filtré puis lavé deux fois à l'eau ammoniacale, puis à l'eau chaude. Le filtre placé sur la fiole où s'est faite la précipitation est arrosé par trois fois avec 5<sup>ce</sup> d'acide azotique pur au demi et tiède; après dissolution de l'oxalate, on lave deux fois à l'eau bouillante en remplissant chaque fois le filtre, et dans la liqueur on dose l'acide oxalique après l'avoir portée vers 60°, le nombre de centimètres cubes de permanganate décime employé × 0,028, donne la quantité de chaux totale contenue dans 1 litre d'eau.

### Dosages comparatifs en milligrammes par litre:

| Par pesée. | Volumétriquement |
|------------|------------------|
| 9,6        | 8,5              |
| 80,0       | 77               |
| 226        | 222              |
| 247        | 241              |

Si l'eau était très chargée, il suffirait d'augmenter le volume des réactifs; si on ne dispose pas de fiole spéciale, on fait bouillir dans une fiole jaugée de 200<sup>ce</sup> et on complète à ce volume; on filtre alors 100<sup>ce</sup> au lieu de 50<sup>ce</sup> pour l'acide sulfurique.

On peut, à l'aide de cette méthode, déterminer, en moins d'une heure les quantités d'acide sulfurique et de chaux et mener de front plusieurs dosages.

Recherche du Rocou dans le lait; par M. A. Levs, chimiste au laboratoire municipal de Paris.

La coloration artificielle du lait est une pratique qui commence à devenir courante à Paris. Des négociants peu scrupuleux, dans le but de donner à leur marchandise l'apparence de qualités qu'elle n'offre pas en réalité, lui donnent une légère teinte jaune par l'addition d'une faible quantité de matière colorante.

On s'en rend compte d'une façon grossière en laissant le lait se coaguler de lui-même ou en produisant cette coagulation par la présure. On jette le tout sur un filtre et on laisse écouler le petit-lait. Le caséum qui reste retient énergiquement la matière colorante avec laquelle il forme une véritable teinture et présente une couleur différente de celle qu'il offre à l'état naturel.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'extraire et de caractériser le Rocou employé pour la coloration des laits.

Nous traitons 50c du lait suspect dans une boule à décantation, par un volume double du mélange éthéroalcoolique suivant :

| Alcool à 93°             | 2.400 cent. c. |
|--------------------------|----------------|
| Éther                    | 3.200 —        |
| Eau                      |                |
| Ammoniaque, densité 0,92 | 80 —           |

Ce mélange est celui qui nous sert pour doser le beurre par la méthode Adam.

Après agitation, on abandonne au repos, et le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches. La couche supérieure est une solution éthérée de la matière grasse du lait, l'autre opalescente tient la caséine et les autres éléments en solution dans l'eau éthéro-alcoolisée ammoniacale. La matière colorante du Rocou passe presque entièrement dans ce liquide ammoniacal qu'elle colore en jaune verdâtre.

Après un repos de vingt minutes, on recueille cette couche inférieure dans une deuxième boule à décantation et on lui ajoute par petites fractions la moitié de son volume d'une solution à 10 p. 100 de sulfate de sodium en retournant la boule sans agiter après chaque addition.

Il se forme un précipité qui ne tarde pas à s'agglomèrer en grumeaux assez volumineux blancs qui remontent à la surface.

Grâce à ce procédé, on parvient à séparer la majeure

partie de la caséine sans entraîner la matière colorante qui reste en solution dans l'eau alcoolisée ammoniacale. On peut alors songer à l'extraire par l'alcool amylique, ce qui eût été impossible auparavant vu l'affinité de la caséine pour le colorant.

Quand tous les grumeaux se sont rassemblés et que le liquide qui les baigne s'est éclairci, on décante celui-ci au-dessus d'une toile métallique et on le répartit dans quatre tubes à essais que l'on remplit aux deux tiers. On complète chaque tube avec de l'alcool amylique convenablement décoloré et on agite fortement. Il se produit une émulsion stable de l'alcool et pour la détruire on est obligé d'employer le tour de main suivant.

On plonge les quatre tubes dans un vase de Bohême renfermant de l'eau distillée froide jusqu'à mi-hauteur et on le porte au bain-marie. La température s'élève lentement dans les tubes et l'alcool amylique remonte peu à peu à la surface. Quand l'eau atteint 80°, l'opération est ordinairement terminée.

L'alcool s'est rassemblé entraînant la matière colorante et au-dessous le liquide a pris une teinte rougeatre en même temps qu'il laisse échapper de fines bulles de vapeur. On retire les quatre tubes et on rassemble dans une capsule l'alcool amylique que l'on fait évaporer.

Le résidu jaune foncé que l'on obtient est repris par de l'eau chaude ammoniacale et faiblement alcoolique. On y plonge une bande de tissu de coton convenablement blanchi et on évapore presque complètement au bainmarie.

On retire le coton teint en jaune, on le lave légèrement et on le plonge dans une solution d'acide citrique ou d'un autre acide faible. Le tissu vire instantanément au rose dans le cas où le lait était coloré au Rocou.

Un lait non coloré soumis à ce traitement donne bien au coton une légère coloration jaune, mais jamais on n'observe de virage par un passage en acide citrique. Il en est de même quand, au lieu d'avoir affaire au Rocou, on se trouve en présence de safran, de curcuma ou de la matière colorante des fleurs de souci.

Le virage au rose du coton teint en jaune est donc caractéristique et indique la présence du Rocou dans le lait.

## Sur la préparation du gentianose; par MM. Em. Bourquelot et L. Nardin.

Le gentianose, sucre ayant beaucoup d'analogie avec le sucre de canne, a été découvert, en 1881, dans la racine de gentiane (Gentiana lutea, L.), par Arthur Meyer (1). Bien que la gentiane soit une plante très commune, au moins dans certaines contrées de l'Europe, et que Meyer avoue n'avoir pu élucider certains points de ses recherches, parce qu'il a manqué de produit, il ne semble pas qu'on ait tenté, depuis cette époque, soit de vérifier les observations du chimiste allemand, soit de compléter son travail.

Il nous a paru que cela tenait à ce qu'on ne disposait pas d'une bonne méthode de préparation du gentianose.

En réfléchissant aux conditions biologiques dans lesquelles se trouvent en général les polysaccharides au sein des tissus, nous avons été amenés à imaginer le procédé suivant, auquel on ne peut recourir que si l'on a à sa disposition de la racine de gentiane fraîche et récoltée depuis quelques heures seulement.

On met de l'alcool à 95° dans un ballon et on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition. On découpe alors la racine fraîche en tranches minces, que l'on fait tomber au fur et à mesure dans l'alcool bouillant. Après quoi on relie le ballon à un réfrigérant ascendant et on continue à faire bouillir pendant vingt à vingt-cinq minutes.

En opérant ainsi, on est assuré, si la racine de gentiane renferme un ferment soluble capable d'hydrolyser le

<sup>(1)</sup> Ueber gentianose; Zeitschr. f. physiol. Chemie, VI, p. 135.

gentianose, de détruire ce ferment, de telle sorte que le sucre ne peut être décomposé.

Après refroidissement, on exprime, on filtre et on distille pour retirer l'alcool. Comme le liquide restant dans la cornue est acide, on l'agite avec une petite quantité de carbonate de chaux précipité et on filtre de nouveau. Enfin on évapore au bain-marie en consistance d'extrait.

Si on abandonne cet extrait à lui-même, on voit, au bout d'un temps assez long, se former des cristaux dans toute la masse. Sans tenir compte de la présence de ces cristaux, d'ailleurs difficilement séparables, on dissout au bain-marie l'extrait dans la plus petite quantité d'eau possible (la moitié de son poids), puis on ajoute, toujours à chaud, de l'alcool à 95° (quatre fois et demi le poids de l'extrait). L'opération doit se faire dans un ballon. On laisse reposer à la température du laboratoire pendant une quinzaine d'heures, puis on décante le liquide dans un autre ballon, pour le séparer d'un précipité visqueux qui reste déposé sur les parois du premier.

La cristallisation commence sitôt après; elle se fait très lentement et ne peut être considérée comme complète qu'au bout d'une quinzaine de jours. Les cristaux forment une croûte blanche adhérente aux parois du ballon. On les purifie en les faisant cristalliser à nouveau dans l'alcool à 95°.

En appliquant ce procédé à 200s de racine de gentiane, récoltée aux environs de Belfort, dans le courant du mois de juillet, nous avons obtenu 24s d'extrait, dont nous avons pu retirer près de 5s de gentianose. On voit ainsi que 1s de racine fraîche pourrait donner aisément de 25 à 30s de ce sucre.

Propriétés du gentianose. — Le gentianose se présente en cristaux lamelleux complètement blancs et ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Il se dissout facilement dans l'eau en donnant des solutions incolores. Il fond à la température de 207-209° (chiffre corrigé); Arthur Meyer avait trouvé 210°.

Chauffé sur une lame de platine, il fond d'abord, puis brûle sans laisser de résidu.

Il est dextrogyre. Voici les chiffres se rapportant à deux déterminations du pouvoir rotatoire:

I. Poids du gentianose desséché à 100°.
Volume de la solution. . . . . . . . . 25°°
Longueur du tube. . . . . . . . . 0°',2
α (moyenne de plusieurs lectures). 1°7, ou 1°,1166

ď'où

$$\alpha_D = \frac{1,1166 \times 25}{2 \times 0,448} = + 31^{\circ},15.$$

d'où

$$\alpha_D = \frac{1.866 \times 25}{2 \times 0.7458} = +31^{\circ},27.$$

Le pouvoir rotatoire est le même, qu'on le prenne immédiatement après la dissolution du sucre dans l'eau ou après avoir attendu plusieurs heures, ou eucore lorsqu'on effectue la dissolution à chaud. Le gentianose ne présente donc pas de phénomène de birotation. Ces observations sont en désaccord avec celles qu'a publiées Arth. Meyer, qui aurait trouvé pour un échantillon de son composé dissout à  $100^{\circ}$ :  $\alpha_{\rm D}=+65^{\circ}$ ,7 et pour un autre échantillon dissout à froid et dont la solution avait été cependant abandonnée à elle-même pendant une nuit  $\alpha_{\rm D}=+33^{\circ}$ ,36. Mais il convient d'ajouter que ce chimiste, manquant de produit, n'a pu répéter ses observations.

Le gentianose ne réduit pas la liqueur cupro-potassique. Il est très facilement interverti par les acides minéraux étendus bouillants. Le produit que l'on obtient est réducteur et lévogyre, comme l'établit l'expérience suivante.

A 20ce de solution de gentianose à 0s, 448 pour 25ce, on ajoute 3 gouttes d'acide sulfurique; on fait chausser d'abord une heure à 80° puis deux heures au bain-marie à 100°; on laisse refroidir et on rétablit le volume primitif.

Le liquide, examiné au saccharimètre (tube de 0<sup>m</sup>,2), a donné une rotation à gauche de cinquante minutes, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire de l'ensemble des sucres produits supérieur à 20° à gauche. La réduction de la liqueur cupro-potassique, par ce liquide, exprimée en sucre interverti, correspondait à 0<sup>sr</sup>,413 pour 25<sup>ce</sup>, ce qui laisse supposer que l'hydrolyse n'était pas complète on qu'une petite portion des sucres réducteurs avait été détruite.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

Les inhalations de chloroforme déterminent-elles la production d'oxyde de carbone dans le sang? par M. L. de Saint-Martin (1). — Dans une Note récente (2), MM. Degrez et Nicloux ont annoncé que le sang de chiens long-temps maintenus sous le chloroforme, traité par l'acide acétique, dégage de l'oxyde de carbone (environ 5<sup>ce</sup> par litre). Ils ont conclu à l'existence de ce gaz dans le sang des sujets anesthésiés, et attribué sa formation à la décomposition du chloroforme par les liquides alcalins de l'organisme.

L'auteur a repris cette étude, car, dit-il, si elle était reconnue exacte, on pourrait justement l'invoquer comme contre-indiquant l'emploi du plus précieux et du plus usité des agents anesthésiques.

Il a substitué, à la méthode indirecte du grisoumètre, l'emploi du spectroscope et le dosage direct de l'oxyde de carbone au moyen du chlorure cuivreux. A cet effet, il a combiné deux procédés qu'il a fait précédemment connaître pour la recherche, dans le sang, de traces de gaz rares ou anormaux (oxyde de carbone, hydrogène protocarboné), et il a fait porter ses expériences non seule-

<sup>(1)</sup> Ac. d. S., CXXVI, 533, 14 février 1898.

<sup>(2)</sup> Journ. de pharm. et de chim. [6], VII, 35 et 36, 1° janvier 1898.

ment sur le sang d'animaux anesthésiés, mais aussi sur le sang normal.

CO0° de sang sont introduits dans le ballon-récipient d'une pompe à mercure avec 10° d'huile, et épuisés, à la température de 45°, des gaz que le vide employé seul peut enlever, d'abord à l'aide de la trompe à eau et finalement en manœuvrant la pompe. Ces gaz ne sont pas recueillis. Quand la pompe ne ramène plus que des traces d'acide carbonique entièrement absorbable par la potasse, on ajoute au sang la moitié de son volume, soit 250°, d'une solution saturée d'acide tartrique récemment bouillie et bien exempte d'acide sulfurique libre. Puis, au moyen de quelques coups de pompe, on extrait les gaz dégagés par l'action de l'acide sur le sang, et on les rassemble dans une éprouvette pleine de mercure. Pour terminer, on fait passer dans le récipient 5° d'une solution de carbonate de soude sec à 1 p. 100; les 10° d'acide carbonique qu'ils renferment sont immédiatement mis en liberté, et on les réunit, par un dernier épuisement, aux gaz déjà rocueillis.

On obtient de la sorte dans l'éprouvette  $30^{\circ\circ}$  à  $40^{\circ\circ}$  de gaz, qu'on soumet successivement à l'action de la potasse qui en absorbe environ les neuf dixièmes, puis de l'hydrosulfite de soude pour éliminer l'oxygène, s'il en existe. Le résidu, composé d'oxyde de carbone, d'azote et peut-être de traces d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné, est d'abord agité avec une dilution de sang de chien à  $\frac{1}{15}$  de centimètre cube, qu'on a pris soin de priver de gaz tout en réduisant l'hémoglobine, en la maintenant longtemps à  $40^{\circ}$  et en la soumettant alternativement, à plusieurs reprises, à l'action du vide et d'un courant d'hydrogène.

Ces 2<sup>cc</sup> de sang étendu peuvent absorber au maximum 0<sup>cc</sup>,05 d'oxyde de carbone, et en absorbent en réalité moins de la moitié dans les conditions de l'expérience, l'oxyde de carbone n'existant dans le mélange gazeux qu'en proportion d'un tiers au plus. On sépare la dilution sanguine du résidu gazeux, et on la soumet à l'examen spectroscopique, après addition d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque, dans une petite cuve close exactement remplie et bien bouchée. L'oxyde de carbone est ensuite dosé dans le mélange gazeux, par absorption au moyen du chlorure cuivreux en solution chlorhydrique.

Voici les résultats obtenus par cette méthode, chaque expérience ayant toujours porté sur 500<sup>cc</sup> de sang :

Expérience I. — Chien de 30<sup>kg</sup>, trachéotomisé, canule dans la trachée, anesthésié avec un mélange titré à 10<sup>kg</sup> de chloroforme par hectolitre d'air, maintenu ensuite endormi pendant deux heures avec un mélange à 8<sup>kg</sup> par hectolitre, et sacrifié par hémorragie. Le sang a été recueilli sur de l'oxalate de potasse (1<sup>kg</sup>) pour empêcher sa coagulation.

La dilution sanguine, agitée avec le résidu gazeux, présentait à un haut degré la réaction spectroscopique de l'oxyde de carbone : les déterminations spectrophotométriques y accusaient 73 p. 100 de l'hémoglobine à l'état oxycarboné.

Oxyde de carbone dans le gaz restant : 000,91, soit 100,82 par litre.

Expérience II. — Sang de bœuf normal, recueilli à l'abattoir, défibriné par battage en l'absence de toute fumée de tabac.

Réaction spectroscopique très nette de l'oxyde de carbone.

Oxyde de carbone : 000,4, soit 000,8 par litre.

Expérience III. — Fort chien, soumis aux inhalations de chloroforme comme dans l'expérience I.

L'essai spectroscopique n'a pas été pratiqué.

Le résidu gazeux a fourni 1ee,2 d'oxyde de carbone, soit 2ee,4 par litre de sang.

Expérience IV. — Sang normal d'un chien de grande taille, exclusivement nourri au lait pendant six jours, quelquo peu anémié. (Hémoglobine par litre de sang : 131°.) Sacrifié par hémorragie.

La dilution sanguine présente très nettement les caractères spectroscopiques de l'hémoglobine oxycarbonée.

Oxyde de carbone : 0°,6, soit 1°,2 par litre de sang.

Expérience V. — On fait pénétrer, dans le récipient vidé d'air de la pompe à mercure, 250° de la solution d'acide tartrique employée pour les expériences précédentes, 10° d'huile, 2º d'oxalate neutre de potasse et 20° de la solution de carbonate de soude à 1 p. 100, et l'on procède à l'épuisement à chaud.

Les gaz recueillis, traités comme ci-dessus, ne renferment pas trace d'oxyde de carbone.

Les petites quantités de ce gaz, dosées dans les expériences I à IV, viennent donc bien des échantillons de sang et non des réactifs employés.

En résumé, dit l'auteur, on voit que le sang normal, de même que le sang des animaux soumis aux inhalations de chloroforme, dégage, lorsqu'on le traite dans le vide à 40°, par un acide organique, de petites quantités d'oxyde de carbone, comprises entre 0,08 et 0,2 p. 100. Ce gaz préexiste-t-il dans le sang? Je ne le pense pas et je crois plutôt qu'il prend naissance par l'action de l'acide sur une substance contenue dans le sang, et cela par un mécanisme analogue à celui qui produit des traces d'oxyde de carbone lors du dosage de l'oxygène au moyen des pyrogallates alcalins.

Sur les glycérophosphates de quinine; par M. E. Fa-Lières (1). — Le glycérophosphate de quinine tendant à remplacer le sulfate de quinine, par suite de sa plus

<sup>(1)</sup> Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux (Extrait).

grande solubilité et des propriétés particulières de l'acide phosphoglycérique, l'auteur s'est proposé de fixer les conditions de préparation et de contrôle d'un produit pur.

La théorie prévoit et l'expérience confirme l'existence de deux glycérophosphates de quinine correspondant aux deux sulfates ou chlorhydrates connus (sel basique, sel neutre).

Glycérophosphate basique:

$$^{\text{C}^{3}\text{H}^{7}\text{O}^{3}\text{PO}}$$
 $<_{\text{O}(\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^{2}\text{O}^{3}}^{\text{O}(\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^{2}\text{O}^{3}} + 7\text{H}^{2}\text{O})$ 

On ne réussit pas à obtenir ce sel pur, par double décomposition d'un glycérophosphate alcalin et d'un sel basique de quinine. Le glycérophosphate de quinine, même après des lavages prolongés renferme toujours des sulfates ou des chlorures. Le procédé suivant donne un produit pur, de composition constante:

Dans 400 ou 500s d'éther à 0,720 on fait dissoudre 75s, 6 (2/10s de molécule en poids) de quinine cristallisée. On ajoute à cette solution 17s, 2 (1/10s de molécule en poids) (1) d'acide phosphoglycérique bien privé de glycérine et dissous dans 50 ou 60s d'alcool à 96s. Il se produit un abondant précipité blanc qui se rassemble rapidement au fond du vase: Il est constitué par de longues et fines aiguilles. Le liquide surnageant ne contient que des traces d'acide phosphoglycérique et de quinine.

On agite fréquemment le mélange pendant quelques heures : le précipité est recueilli sur un filtre et lavé à deux ou trois reprises avec 40 ou 50<sup>gr</sup> d'éther. Quand la masse peut se détacher convenablement du filtre, on l'étale sans pression sur des plaques de porcelaine dégourdie où elle achève de se dessécher spontanément à l'air libre.

La dessiccation est complète quand on ne perçoit plus l'odeur de l'éther.

<sup>(1)</sup> Soit 34or,4 d'acide à 50 p. 100.

Le glycérophosphate de quinine ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre cristalline très blanche, légère, inaltérable à l'air, facilement soluble dans l'acide phosphorique étendu, insoluble dans l'éther. 1 partie se dissout dans 353 parties d'eau distillée à + 15°, dans 26 parties d'alcool absolu et dans 28 parties de glycérine officinale. Ce sel renferme exactement 1 molécule d'acide, 2 molécules de quinine et 7 molécules d'eau, soit 68,68 p. 100 de quinine et 18,22 p. 100 d'acide.

Sel neutre: C\*H\*PO\*. C\*O\*H\*\*Az\*O\* + 10H\*O. — Poudre cristalline, légèrement jaunâtre, humide au toucher, d'aspect corné quand on la prive d'une partie de son eau de cristallisation, soluble dans 145 parties d'eau et dans 16 parties d'alcool absolu. On prépare ce sel de la même manière que le glycérophosphate basique, mais en prenant 1 molécule de quinine seulement pour 1 molécule d'acide phosphoglycérique.

Le véritable sel officinal sera le glycérophosphate basique; il présente toutes les garanties de pureté et de conservation qu'on doit demander aux médicaments chimiques et se prête aux formes d'administration les plus variées.

Essai du glycérophosphate de quinine. — Dans un ballen en verre contenant 50 à 60° d'un mélange à parties égales d'eau distillée et d'alcool à 95° bien neutre, on introduit 1° du glycérophosphate à essayer avec quelques gouttes de phtaléine du phénol. On porte le tout à l'ébultition: le glycérophosphate se dissout. On ajoute de l'eau distillée (25 ou 30°) et l'on verse de la potasse déci-normale jusqu'à production d'une teinte rose persistante : soit, par exemple, 21°,2.

 $21.2 \times 0.0086 = 0.1823$ , c'est-à-dire 18.23 p. 100 d'anhydride phosphoglycérique.

Si l'on a affaire à un sel pur, comme celui qui est préparé dans l'éther, le dosage par la potasse fait connaître en même temps la quantité de quinine contenue dans la prise d'essai:

 $21.2 \times 0.0324 = 0.6868$ , soit 68,68 de quinine p. 100.

Comme la base, ou l'acide, peuvent être en excès dans les produits commerciaux, il y a lieu, après titrage de l'acide, de doser aussi la quinine. Pour cela, on porte à l'étuve, dans une capsule tarée, 1<sup>gr</sup> de glycérophosphate de quinine dont on connaît le titre en acide phosphoglycérique. Le sel ne tarde pas à entrer en fusion : on maintient la masse pendant une heure à la température de 130°. La perte de poids, à laquelle on ajoute le poids de l'acide phosphoglycérique, fait connaître, par différence, la proportion de quinine.

Recherches sur le phosphore organique; par M. L. Joly (1). — La substance à étudier étant bien homogène de composition, on la divise en deux parties égales : la première est desséchée, puis incinérée progressivement sans aller jusqu'à la disparition complète du charbon. Celui-ci, pulvérisé, est épuisé par l'acide chlorhydrique dilué bouillant; l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Séparé par filtration, ce précipité est redissous et l'acide phosphorique est dosé par la solution uranique.

La seconde partie est oxydée à chaud par un grand excès d'acide nitrique pur jusqu'à décoloration complète de la masse. Vers la fin, on ajoute quelques grammes de nitrate de potasse pur, afin que l'oxydation soit parfaite. La masse, desséchée, puis calcinée, est traitée comme cidessus.

La différence entre les deux quantités d'acide phosphorique trouvées à l'analyse permettra de déterminer le phosphore organique.

Sachant que les phosphates minéraux calcinés en présence du charbon perdent une partie de leur acide phosphorique qui, d'abord transformé en phosphure métallique, disparaît ensuite à l'état de phosphure d'hydrogène, quand la masse calcinée est traitée par l'acide chlorhydrique pour séparer les phosphates, l'auteur a fait les expériences suivantes :

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 550, 14 février 1898.

| — 298 —  |
|--|
| · 1° 20° de légumine sèche ont été calcinés sans aucune addition; on a reliré:   |
| Acide phosphorique 0,090   |
| 2° 20 <sup>st</sup> de même substance ont été additionnés de 2 <sup>st</sup> de bicarbonate de soude pur disssous. La masse est gonflée, sans trace de dissolution après vingt-quatre heures de contact. Séchée, puis calcinée, elle a donné :   |
| Acide phosphorique 0,135   |
| 3° Une autre quantité égale de légumine a été additionnée de 4º de soude caustique pure dissoute. Après vingt-quatre heures, la masse est devenue pâteuse, gluante, comme dissoute. Desséchée, puis calcinée, on trouve :  |
| Acide phosphorique 0,280   |
| . Ces résultats indiquent que les substances à étudier doivent être calcinées en présence d'un excès d'alcali caustique.  4° 20° de légumine sont traités à chaud par un grand excès d'acide nitrique pur jusqu'à décoloration. Vers la fin de l'évaporation effectuée lentement, la masse est additionnée de 4° de soude caustique, puis desséchée avec |
| grande précaution et enfin calcinée lentement afin d'éviter une déflagration vive avec projection de matière. Le résultat a été :  |
| Acide phosphorique 0,280   |
| Le gluten soumis à deux traitements identiques a fourni les résultats suivants :   |
| 1° 20° non oxydés renferment : acide phosphorique 0,030 2° 20° oxydés donnent : acide phosphorique 0,030   |
| Les substances animales qui ont servi à ces analyses   |
| ont été empruntées au mouton : cerveau et chair muscu-   |
| laire (gigot).   |
| Une cervelle de mouton du poids de 110 <sup>st</sup> a été réduite en pulpe homogène et divisée en deux parties de 50 <sup>st</sup> chacune.  La première, additionnée de 4 <sup>st</sup> de soude caustique, évaporée, puis calcinée, a donné:  |
| Acide phosphorique 0,225   |
| La seconde, traitée par l'acide nitrique et la soude caustique, comme il   |

Acide phosphorique. . . . . . . . . . . . 0,225

est dit plus haut, a donné:

.Un fragment de chair musculaire de mouton a été haché finement, afin que la masse soit aussi homogène que possible, et divisé en deux parties de 50° chacune.

La 1°, calcinée en présence de la soude, donne : acide phosphorique 0,140
La 2°, oxydée puis calcinée avec soude, donne : > 0.140

Le cerveau de mouton est presque deux fois plus riche en acide phosphorique que son tissu musculaire.

Ces analyses ne confirment donc pas l'existence du phosphore métalloïdique non oxydé intégré dans une molécule organique.

Elles faciliteront la démonstration prochaine que les expériences de MM. Lépine et Aubert, publiées en 1884, ne permettent pas d'affirmer qu'il y a élimination par la voie urinaire de phosphore incomplètement oxydé.

Dosage du carbone urinaire; par M. F. Chappelle (1). — L'auteur emploie le procédé à l'acide chromique de M. J. Barnes, qui semble transformer aussi complètement que possible le carbone en acide carbonique et permet de titrer l'excès d'acide chromique non utilisé et de doser par là même l'acide carbonique.

1º Solution d'acide chromique. — Dissoudre 6º,20 de hichromate de potasse dans de l'eau distillée, ajouter 50º d'acide sulfurique pur et compléter le volume à un litre. L'addition d'acide sulfurique permet d'éviter l'inconvénient que présentent généralement les solutions ordinaires de bichromate de potasse, qui ne mouillent pas le verre, en sorte que leur emploi dans les titrages volumétriques devient très difficile.

2º Solution de sulfate ferreux. — Dissoudre 18º de sulfate ferreux cristallisé dans un mélange de 100º d'acide sulfurique concentré et 200º d'eau distillée. Lorsque le liquide est froid, on complète son volume à 500°.

En mélangeant 10<sup>cc</sup> de cette solution et 10<sup>cc</sup> de la solution chromique, on doit obtenir une liqueur contenant encore un peu de sel ferreux en excès. L'emploi d'un grand excès d'acide sulfurique dans la préparation de la solution de fer a pour but de maintenir son titre plus constant.

3º Solution de permanganate de potasse.  $\frac{N}{10}$  — On mesure  $50^{ce}$  de la solution à essayer; si l'on opère sur une

<sup>(1)</sup> Bull. de pharm. de Lyon, février 1893.

moins grande quantité, il faut toujours compléter le volume à 50° avec de l'eau distillée. (Nous prenons 1° d'urine et 49° d'eau distillée.) On verse le liquide dans une fiole de 400° et l'on ajoute 25° d'acide sulfurique pur (1). On agite le mélange et on le verse dans 10° de la solution chromique. On couvre la fiole au moyen d'un verre de montre et on la place sur un bain-marie où elle doit séjourner pendant une heure. Après refroidissement, on ajoute 10° de la solution de sulfate ferreux, on verse le tout dans un demi-litre d'eau distillée froide et on achève le titrage au permanganate.

Il est indispensable de faire un essai à blanc en opérant sur 50° d'eau distillée, de façon à déterminer la quantité de permanganate nécessaire à la coloration du liquide. Pour cet essai, il faut 1°,5 de caméléon  $\frac{N}{10}$ : par conséquent, dans chaque dosage du chiffre de centimètres cubes de caméléon employés, il faudra retrancher 1°,5 comme constante. Dans les chiffres que l'on citera plus bas, cette défalcation est faite. Il faut s'arrêter dans l'appréciation de la limite atteinte, dès l'apparition de la teinte franchement rose.

Du volume de solution de caméléon en centimètres cubes on déduit l'oxygène absorbé, et de cette quantité d'oxygène, la quantité de carbone.

L'auteur donne un grand nombre de résultats, et il en conclut ce qui suit, tout en disant que ces recherches ont besoin d'être poursuivies pour permettre de donner des conclusions fermes :

- 1º L'urine de l'adulte contient en normal, dans son déchet organique, de 10 à 12<sup>gr</sup> de carbone par litre;
- 2º L'urine de l'enfant contient plus de carbone organique que l'urine de l'adulte;
- 3° Le carbone du déchet organique de l'urine varie peu dans l'espace de 24 heures; il est un peu plus abondant pendant la digestion;

<sup>(1)</sup> Par petite fraction, en évitant l'échauffement de la masse.

- 4º Ce carbone reste constant chez le même sujet, et le régime restant le même, il ne varie pas d'un jour à l'autre;
- 5º Le carbone organique de l'urine augmente dans les albuminuries, les auto-intoxications, dans certaines affections du foie, dans certaines affections de l'estomac où il y a hypochlorhydrie;
- 6° Dans le diabète sucré, le taux du carbone organique peut atteindre plus de 100<sup>st</sup> par 24 heures. L'auteur n'a pas voulu donner les chiffres du carbone trouvés dans les urines sucrées, parce qu'il se propose de publier à ce sujet un travail d'ensemble où il conseillera de rejeter l'usage en urologie du réactif de Fehling et de n'employer que le dosage du carbone pour suivre la marche du diabète sucré.

Diagnose rapide du pigment des sables intestinaux; par M. Denigès (1). — La connaissance de la matière colorante fixée aux sables intestinaux permet souvent de soupçonner et parfois même d'affirmer l'origine biliaire ou purement intestinale de ces concrétions.

Le procédé suivant, application des faits que l'auteur a publiés au sujet de l'urobiline et des calculs biliaires, permet une diagnose facile du pigment cherché:

1º On met dans un tube à essai gros comme une lentille du sable à essayer, 2º d'eau et une égale quantité de sulfate mercurique obtenu en dissolvant 5gr d'oxyde mercurique dans un mélange de 100° d'eau et 20° d'acide sulfurique pur.

On porte le contenu du tube à l'ébullition pendant environ une minute et on filtre.

Si le liquide filtré est jaune rougeâtre ou rouge et présente au spectroscope une hande d'absorption dans le bleu, le sable examiné est coloré par de l'urobiline. Si ce liquide ne présente pas ces caractères, on peut conclure à l'absence de ce pigment.

2º On introduit dans un autre tube à essai autant de

<sup>(1)</sup> Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux, janvier 1898.

substance à analyser que dans l'expérience précédente et 2<sup>ce</sup> d'acide acétique cristallisable, puis on fait bouillir le tout pendant une minute.

Si au bout de ce temps le liquide surnageant est incolore, c'est qu'il n'y a pas de pigments biliaires dans le sable essayé; s'il est coloré, sa teinte peut être due à de l'urobiline (elle est alors plus ou moins rougeâtre) ou à des pigments biliaires (elle est, dans ce cas, jaune ou verdâtre) ou enfin à un mélange de ces divers colorants.

Pour s'assurer de la présence des pigments biliaires, on partage à la décantation, l'acide acétique de l'essai dans deux autres tubes.

L'une des portions est additionnée de quelques gouttes d'eau oxygénée et chauffée à l'ébullition; elle deviendra verte si le sable intestinal est coloré par des principes de la bile.

L'autre part, refroidie à la température ambiante, est traitée par une goutte d'azotite de sodium à 1 p. 100, les pigments biliaires se décéleront par l'apparition d'une teinte d'abord verte, puis rapidement bleuâtre et enfin rose violacé.

Les sables intestinaux ne renfermant que de l'urobiline (stercobiline) sont d'origine purement intestinale; ils sont le plus souvent formés de phosphates magnésiens et calcaires, avec ou sans carbonate de chaux, associés très fréquemment à des cellules végétales (cellules pierreuses de poire ou de pomme). Leur couleur est brune ou grisâtre; l'acide acétique, même bouillant, ne les attaque qu'en partie.

Les sables biliaires, généralement jaunes, renferment du bilirubinate et du carbonate de chaux accompagnés ou non de cholestérine; l'acide acétique les dissout aisément à chaud.

Les nouveaux pigments biliaires; par MM. A. Dastre et N. Floresco. — Il n'y a pas dans la bile naturelle que les deux pigments bilirubine et biliverdine, ce dernier dérivant du premier par une simple oxydation.

Les auteurs admettent l'existence d'autres pigments qu'ils nomment intermédiaires ou biliprasiniques.

L'existence de ces pigments est mise en évidence par les plus simples expériences, à savoir les virages que déterminent : 1° l'action de l'acide carbonique ; 2° l'action alternative des acides (acide acétique cristallisable) et des alcalis (soude 30 p. 100); 3° l'action du vide.

Le pigment biliprasinique jaune, jaune brun (biliprasinate sodique) est celui qui donne à la bile du veau sa couleur jaune. Il existe dans les autres biles jaunes. Il se distingue du pigment bilirubinique par les caractères suivants: 1° le courant d'acide carbonique le colore en vert (biliprasine); 2° de même l'acide acétique cristallisable et en général tous les acides, surtout en présence de l'alcool; 3° il n'est pas stable dans le vide, il s'y décolore sous l'action de la lumière. Il résulte de là entre autres conséquences et contrairement à ce qui a été soutenu que la bile jaune peut devenir bile verte sans oxydation nouvelle.

Le second pigment biliprasinique est vert (biliprasine). Il constitue le pigment ordinaire de la bile fraîche du bœuf, du lapin. Il existe dans les autres biles. Il se distingue de la biliverdine par les caractères suivants : 1º l'addition de quelques gouttes d'alcali le fait passer au jaune (biliprasinate); 2º le vide fait passer au jaune (biliprasinate). Le pigment jaune est la solution alcaline (sel alcalin) du pigment vert (acide). L'acide biliprasinique est déplacé par CO², tandis que pour la bilirubine et la biliverdine, c'est, au contraire, le pigment qui déplace l'acide carbonique des carbonates.

Les pigments biliprasiniques sont intermédiaires aux deux autres au point de vue de l'oxydation et de l'hydratation. Quand on réalise l'oxydation ménagée de la bilirubine au moyen de la solution alcoolique d'iode, on trouve le stade biliprasine avant le stade biliverdine. Il en est de même dans l'oxydation spontanée à l'air, sous l'influence de la lumière ou de la chaleur. Le vide qui dissocie lenfement la biliprasine est sans effet sur le

stade plus avancé, biliverdine. Tous ces pigments dérivent d'ailleurs de la bilirubine, pigment fondamental originel. Les auteurs ont étudié les transformations spontanées de ce pigment et leurs conditions. Ces transformations dépendent de quatre facteurs. Le facteur indispensable (sauf pour la transformation des pigments biliprasiniques l'un dans l'autre), c'est l'oxygène. Les autres sont adjuvants, à savoir : la réaction du milieu, la chaleur, la lumière.

Toutes choses égales d'ailleurs, l'alcalinité marquée est défavorable à la formation des pigments biliprasiniques; elle contribue donc à la stabilité des bilirubinates. La neutralité ou l'acidité favorisent l'apparition précoce du pigment vert, biliprasine.

La chaleur ménagée favorise extrêmement la transformation du bilirubinate en biliprasinate; elle favorise encore, mais à un degré beaucoup moindre, le passage de ce dernier au stade définif (biliverdine, biliverdinate).

La lumière (dans toutes les parties du spectre) fait passer rapidement le pigment originel à l'état de pigment biliprasinique et également celui-ci à l'état de pigment définitif.

Il est possible que la transformation, oxydation, hydratation du pigment originel (bilirubine) commence dans la cellule hépatique et les canalicules biliaires. Dans tous les cas, elle se poursuit dans la vésicule. Or, les conditions artificielles de cette transformation (oxygène, lumière, chaleur) n'y sont pas réalisées. De là l'hypothèse d'une condition particulière ou d'un agent particulier d'oxydation dans l'organisme, intervenant dans le foie et passant en partie, dans la bile.

Analyse des poudres de réglisse; par M. O. Kinzey (1).

— La valeur des extraits de réglisse dépend surtout de la quantité de glycyrrhizine présente.

<sup>(1)</sup> Amer. Journ. of Pharm., 1898, p. 23; d'après Ann. de chim. analyt., févr. 1898.

L'auteur a reconnu que la méthode suivie ordinairement, pour le dosage de la glycyrrhizine, a le défaut de dissoudre partiellement les matières amylacées, lesquelles bouchent les pores des filtres et retardent beaucoup le dosage.

Il propose la méthode d'analyse suivante :

Humidité. — On pèse dans un creuset de porcelaine environ 1st d'extrait et on dessèche à 100-110°.

La perte de poids donne la quantité d'eau présente:

Cendres. — Le résidu provenant de l'opération précèdente est calciné au rouge sombre sur un bec Bunsen, jusqu'à poids constant,

Matières insolubles. — 1<sup>gr</sup> de l'extrait est épuisé par 25<sup>ce</sup> du dissolvant suivant :

| Eau ammoniacale. |  |  |  | • | 40ee  |
|------------------|--|--|--|---|-------|
| Alcool officinal |  |  |  |   | 240** |
| Eau.             |  |  |  |   | 720** |

Le mélange d'extrait et de dissolvant est agité à intervalles rapprochés pendant une heure, puis on laisse reposer pendant 12 heures. Le liquide surnageant est alors décanté sur un filtre taré, et le résidu est traité de nouveau par 5<sup>ce</sup> du dissolvant. On laisse reposer, puis on décante comme précédemment. Finalement, on passe les matières insolubles sur le filtre et on lave jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Le résidu est desseché à 100-110°, puis pesé.

Glycyrrhizine.—Le liquide filtré obtenu dans l'opération précédente est acidifié avec SO'H² dilué, qui précipite la glycyrrhizine en flocons brun foncé, qui se rassemblent par le repos. On filtre sur un filtre taré, on lave avec de l'eau légèrement acidulée avec de l'acide acétique, jusqu'à élimination complète de SO'H²; puis on dessèche à une température maxima de 105°, la glycyrrhizine se décomposant au-dessus.

Le tableau suivant représente la composition de plu-

sieurs echantillons de poudres de réglisse d'origine diverse :

| Origine. | Humiditė.     | Cendres. | Matières<br>insolubles. | Glycyrrhizine. |
|----------|---------------|----------|-------------------------|----------------|
| Espagne  | 6,52          | 3,70     | 36,52                   | 6,40           |
| Grèce    | 6 <b>,2</b> 6 | 8,18     | 22,06                   | 14,39          |
| Espagne  | 5,00          | 5,51     | 25,54                   | 10,75          |
| Amérique | 5,62          | 6,79     | 12,27                   | 7,63           |
| Espagne  | 7,08          | 6,52     | 29,20                   | 5,28           |
| - :      | 6,96          | 6,56     | 20,35                   | 10,41          |
| Grèce    | 6,71          | 7,82     | 9,65                    | 18,59          |
|          | 7,96          | 5,77     | 15,21                   | 8,90           |
|          | 8,25          | 5,54     | 7,40                    | 27,78          |
|          | 8,46          | 4,67     | 19,41                   | 9,50           |
|          | 9,19          | 6,76     | 11,12                   | 8,94           |
|          | 5,78          | 7,49     | 5,95                    | 11,63          |
|          |               |          |                         | •              |

Sur la composition de l'air en divers lieux et la densité des gaz; par M. A. Leduc (f).

| •            | Oxygène<br>sur 1000. | Moyennes. |
|--|----------------------|-----------|
| Paris  | 2318 à 2323          | 2320      |
| Nice, Nimes, Alger, en été, vent sud-ouest         | 2321 à 2324          | 2323      |
| Plage voisine de Dieppe, brise nord en juillet.    | 2316 }               |           |
| — — le 1 <sup>èr</sup> avril.                      | 2307                 | 2311      |
| Frontière belge, vent nord-est, en été             | 2317 )               |           |
| — — en hiver                                       | 2309 \$              | 2313      |
| Alpes (2.060"), 7 octobre, vent violent descendant | 2305                 |           |
| - 8 octobre, brise ascendante                      | 2323                 | •         |
| Buy de Dôme, 29 novembre, temps calme              | <b>2</b> 317         |           |
| — 22 novembre, vent sud-ouest fort.                | 2323                 |           |

On peut reconnaître dans ces nombres l'influence de la saison, de l'altitude, du voisinage de la mer et peut-être aussi de la latitude.

Il résulte d'une récente Communication de lord Rayleigh à la Société Royale que l'air moyen de Londres ne contient que 231 millièmes d'oxygène.

M. Leduc propose donc de rapporter désormais les densités à l'oxygène.

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 413, 31 janvier 1898.

|                       | Par rapport à | l'air d'après | Par rapport à l'oxygène  |           |  |  |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------------------|-----------|--|--|
| Gaz.                  | L' Rayleigh.  | A. Leduc-     | L <sup>d</sup> Rayleigh. | A. Leduc. |  |  |
| Oxygène               | 1,10535       | 1,10523       | 1                        | 1         |  |  |
| Azote atmosphérique.  | 0,97209       | 0,97203       | 0,87944                  | 0,87948   |  |  |
| Azote                 | 0.96737       | 0,96717       | 0,85507                  | 0,87568   |  |  |
| Oxyde de carbone      | 0,96716       | 0,96702       | 0,87498                  | 0,87945   |  |  |
| Anhydride carbonique. | 1,52909       | 1,52874       | 1,3883                   | 1,3832    |  |  |

Les densités, par rapport à l'air, de ce tableau résultent des moyennes expérimentales directes. Mais, avant de passer aux densités par rapport à l'oxygène, l'auteur a fait subir deux légères corrections aux nombres de lord Rayleigh: l'une, sur l'acide carbonique, parce que sa densité a été prise à une pression un peu supérieure à la normale; l'autre, un peu plus importante, sur l'azote chimique, pour le motif suivant:

Le nombre adopté par l'auteur est la moyenne de cinq séries de résultats correspondant à cinq préparations différentes. Or, l'une de ces séries (décomposition du bioxyde d'azote), surpasse de 10000 la moyenne des quatre autres, qui sont beaucoup plus concordantes.

L'écart est trop grand pour n'être point systématique : il convient donc de rejeter cette série commune entachée d'erreur.

Le nombre 0,96717 paraissait à M. Leduc approché par excès et, considérant qu'on ne peut prétendre à une précision supérieure à  $_{20000}^{1}$ , il a adopté, pour densités des gaz précèdents par rapport à l'air, les nombres

1,1052, 0,9720, 0,9671, 0,9670, 1,52,87.

Recherche et dosage rapides du manganèse dans les plantes et les terres végétales par une méthode colorimétrique; par M. P. PICHARD (1). — Lorsque la terre renferme des quantités notables de manganèse, la fusion avec le carbonate alcalin donne une coloration verdâtre, caractéristique, et que confirme la couleur rosée qui se manifeste par l'addition seule d'acide nitrique.

<sup>(1)</sup> Ac. d. Sc., t. CXXVI, 531, 14 février 1898.

Recherche du manganèse dans les terres végétales, — La terre, séchée et pulvérisée finement, est incinérée, au rouge sombre, dans une petite capsule de platine, puis calcinée avec du carbonate de soude ou de potasse desséché et pulvérisé. On opère sur 0 %, 5 ou 1 % de terre, suivant que la coloration est plus ou moins foncée après l'incinération; on mélange intimement 2 parties de carbonate alcalin. On détache la masse vitreuse ou opaque qui s'est produite, en ajoutant un peu d'eau acidulée d'acide azotique. On introduit le tout dans un tube d'essai; on ajoute 0<sup>gr</sup>,5 environ de minium ou de bioxyde puce de plomb. On verse 4cc d'eau, puis 2cc d'acide azotique pur. On chauffe à l'ébullition, sur une lampe à alcool, de manière à réduire le volume liquide à moitié. On laisse déposer les matières insolubles. La liqueur qui surnage est rosée, si la terre renferme des traces de manganèse.

Recherche du manganèse dans les matières organiques.

— La matière organique est desséchée, puis moulue finement, incinérée, calcinée avec le carbonate alcalin et traitée comme il a été dit pour la terre végétale. L'incinération doit se faire à une température peu élevée, pour éviter la fusion des cendres qui rendrait l'opération plus longue. Quelques décigrammes de cendres suffiront pour l'essai. La calcination avec le carbonate alcalin se fera au rouge vif.

Dosage du manganèse. — Le principe consiste à transformer le manganèse en permanganate dissous dans un liquide qu'il colore en rose, et à comparer la teinte de la liqueur avec celle d'une liqueur type renfermant un poids connu de manganèse. Les liqueurs sont placées dans des tubes ou éprouvettes graduées, de même calibre, et additionnés d'eau distillée jusqu'à égalité de teintes.

Fabrication des persulfates, percarbonates, permanganates et bichromates alcalins (Extrait) (1). — Persulfates.—L'acide persulfurique découvert par M. Berthelot donne

<sup>(1)</sup> Rev. de chim indust., février 1898.

des sels dont le pouvoir oxydant est très considérable.

Aussi ces corps, et principalement le persulfate d'ammoniaque, sont-ils souvent employés de préférence à l'eau oxygénée. L'acide persulfurique S'O'H' se forme dans l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; son anhydride S'O' prend naissance par l'action de l'effluve sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène.

Le mode de production de cet acide a surtout éte étudié par M. Ellen qui en a rendu la préparation industrielle.

L'électrolyte employé est formé par une dissolution de sulfate d'ammoniaque (compartiment positif) dans laquelle plonge la cathode en plomb, et par une solution d'acide sulfurique à 50 p. 100 (compartiment négatif) qui contient l'anode en platine. Il faut opérer avec une grande densité de courant et ne pas dépasser 20°, température au-delà de laquelle le persulfate se décompose.

Par suite de l'électrolyse, l'ammoniaque du sulfate se porte dans le compartiment négatif et sature une portion de l'acide sulfurique, tandis que l'acide sulfurique de la cathode se porte sur le sulfate d'ammoniaque et forme du persulfate qui se dépose. Il faut avoir soin de maintenir l'acidité du compartiment négatif, le sulfate d'ammoniaque formé rentrant dans la fabrication; de même, on maintient la saturation de la solution de sulfate du compartiment positif, quant au persulfate on le sépare aussitôt.

On voit que l'on peut rendre l'opération continue, et c'est ainsi que l'on opère à la société d'électrochimie de Vallorbes qui est à peu près la seule fabriquant des persulfates par voie électrolytique.

. Percarbonate de potasse. — De même que les sulfates donnent des persulfates, les carbonates donnent également des percarbonates.

Ce sont des corps également très oxydants. MM. Constans et Hausen qui ont les premiers obtenu le percarbonate de potasse électrolysent une solution saturée de carbonate neutre et maintiennent à — 10°C. Dans ces

conditions, au lieu d'obtenir un dégagement d'oxygène, il se forme un précipité cristallin de percarbonate de potasse.

Dans aucun cas, la température ne doit dépasser 0° et le rendement est le meilleur à — 15°C (1).

Permanganate de potasse. — Le permanganate de potasse peut également s'obtenir par l'électrolyse d'une solution de manganate de potasse. Il se passe probablement la réaction

## $MnO^4K^2 = K + MnO^4K$ .

On peut opérer avec ou sans diaphragme.

On peut aussi obtenir du permanganate de potasse en électrolysant une solution de potasse caustique, les anodes étant en manganèse métallique ou plus simplement en ferro-manganèse.

Bichromate de potasse. — Se basant sur le même jeu de réaction, M. Hœussermann obtient industriellement des bichromates par l'électrolyse d'une solution de chromate neutre. Sous l'influence du courant, l'acide chromique mis en liberté se combine au chromate non transformé et donne du bichromate.

On peut également l'obtenir par l'électrolyse d'une solution alcaline au moyen d'anodes au chrome et en ferro-chrome.

Le raffinage du nickel en Amérique (1). — Les mines du Canada contiennent 20-25 p. 100 de cuivre, 18-23 p. 100 de nickel, 25-35 p. 100 de fer, 20-30 p. 100 de soufre. Les méthodes diffèrent suivant qu'il s'agit d'obtenir un alliage de nickel-cuivre ou d'obtenir les métaux à l'état de pureté.

Dans le premier cas, la matte est concentrée au Bessemer et la matte enrichie qui en résulte est grillée, puis réduite.

Pour obtenir le nickel pur, la matte brute est fondue

<sup>(1)</sup> Zeitschrift fur electro-chemie, sévrier 1898, d'après Rev. de chim, indust.

avec du sel brut et du coke. Il y a formation de sulfure de sodium qui ramasse ensuite pas mal de fer et de cuivre. Le sulfure de sodium se forme aux dépens du soufre du nickel. Bien entendu, l'opération ne s'effectue pas en une seule phase; pour avoir le nickel pur, on répète à plusieurs reprises avec variantes.

Sur une oxyptomaine; par M. Œschner de Coninck. — L'auteur a fait connaître une ptomaine pyridique, possédant la composition d'une collidine (C<sup>8</sup> H<sup>11</sup> Az).

La facile oxydabilité de cette ptomaïne l'a engagé à essayer l'action de l'eau oxygénée.

Il a employé une eau oxygénée très étendue, qui a été laissée au contact de la ptomaîne pendant plusieurs semaines, dans une fiole conservée à l'abri de la lumière, afin d'éviter la production de résines qui ont plusieurs fois faussé les résultats analytiques. La fiole était agitée de temps à autre, puis replacée dans l'obscurité. Il se forme peu à peu une masse jaunâtre, solide et dure, qui est dissoute dans HCl étendu. La liqueur acide est agitée avec l'éther, qui enlève quelques produits résineux et des matières colorantes.

Après décantation, la liqueur aqueuse est traitée par un léger excès de potasse en lessive, et la base est extraite au moyen du chloroforme. L'évaporation spontanée abandonne celle-ci sous forme d'une masse solide, légèrement jaunâtre et amorphe. Un second et un troisième traitement permettent d'obtenir un produit blanc, d'aspect cristallin.

Desséché à l'étuve à 110°, il a fourni à l'analyse les nombres suivants : C = 69,78; H = 8,24; Az = 10,30 (la théorie pour la formule  $C^8$  H<sup>11</sup> Az O exige : C = 70,07; H = 8,03; Az = 10,22).

L'oxyptomaïne ainsi obtenue n'est pas déliquescente; un peu soluble dans l'eau chaude, à laquelle elle communique une réaction nettement alcaline, elle est tout à fait insoluble dans l'eau froide; elle se dissout assez bien à froid, beaucoup mieux à chaud, dans l'éther absolu et dans l'alcool absolu; son principal dissolvant est le chloroforme, qui la prend rapidement, même à basse température.

Elle se ramollit vers 250° et fond un peu au-dessus, vers 260°, en se décomposant brusquement; la masse se charbonne, en dégageant l'odeur bien connue des bases pyridiques.

- Elle se combine aux principaux acides minéraux et organiques.

Chauffée à haute température, à l'abri de l'oxygène de l'air, avec un excès de poudre de zinc, la base est réduite, et il y a régénération de la collidine ayant servi de point de départ :

$$C^{8} H^{11} Az O + Zn = Zn O + C^{8} H^{11} Az.$$

· Ce corps est donc une oxycollidine, ou collidone,

Sur la préparation des vins blancs à l'aide des raisins rouges; par M. V. Martinand. — L'oxygène de l'air décolore le moût obtenu par le pressurage de la plupart des variétés de raisins rouges, et cela contrairement aux faits enseignés et publiés : que l'air avive et augmente l'intensité colorante du moût et du vin.

L'auteur déduit de ce fait un procédé nouveau de préparation des vins blancs, qui consiste : 1° à extraire des raisins la plus grande quantité de mout possible; 2° à arrêter la fermentation du mout par le refroidissement; 3° à aérer le mout jusqu'à sa décoloration; 4° à séparer par décantation ou filtration le mout des parties solides; 5° à faire fermenter le mout.

Ce procédé s'applique à la vinification en blanc de toutes les variétés de raisins dont le mout est décolorable par l'air.

Le moût en fermentation, lorsqu'il s'est formé déjà plusieurs volumes pour 100 d'alcool, ne se décolore pas par l'aération; le moût décoloré se recolore par la fermentation, si on ne le sépare pas des pulpes et des produits oxydés.

#### BIBLIOGRAPHIE

M. Deherain vient de publier un volume intitulé : Les Plantes de grande culture.

Il traite du blé; de la pomme de terre; des betteraves fourragères, de distillerie, à sucre (1).

Le remarquable talent d'exposition du savant qui signe ce livre, sa haute compétence, rendent inutile l'éloge de cet ouvrage. Citons seulement le passage suivant :

« La marche en avant a été continue. Ainsi qu'il a été ' dit au début de cette préface, les produits agricoles récoltés actuellement représentent une somme double de celle qui était obtenue il y a cinquante ans. Malgré ces progrès incessants, la situation des cultivateurs n'est pas aussi prospère qu'on pourrait le désirer. Le prix de vente des denrées agricoles a considérablement décru depuis dix ans; on a attribué cette baisse à la concurrence étrangère, et les clameurs des cultivateurs ont entraîne tout notre système économique dans la voie de la protection; elle n'a présenté qu'une médiocre efficacité. D'année en année, la baisse du prix du blé s'est accentuée et l'élévation des droits de douane a eu une influence d'autant moindre que, grâce aux progrès de la culture, nous recueillons dans les bonnes années de quoi subvenir à notre consommation. Il ne semble donc pas que ce soit en essayant de surélever artificiellement les prix de vente, qu'on trouvera le salut, mais bien en diminuant les frais de production, en abaissant les prix de revient.

« Pour y reussir, il faut tirer de notre sol toutes les ressources qu'il renferme et tout d'abord, il faut savoir le travailler. En général, les cultivateurs y sont habiles,

<sup>(1) 1</sup> vol. in-8° de 288 pages, très bien édité par G. Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racino, Paris,

bien qu'ils soient guidés exclusivement par l'empirisme et que naguère encore on sût à peine quel but on veut atteindre en ameublissant la terre. Ce but, je crois l'avoir montré récemment, c'est d'assurer au sol un large approvisionnement d'eau. Une terre bien travaillée absorbe infiniment plus d'eau qu'une terre non ameublie, et la conserve mieux; elle se dessèche moins aux ardeurs du soleil, et enfin s'égoutte plus aisément pendant l'hiver. Or, non seulement les plantes qui croissent sur ces terres, bien approvisionnées d'eau, ne souffrent pas de la sécheresse, mais elles sont, en outre, mieux nourries. Dans une terre meuble, l'air circule facilement et la combustion de l'humus fournit de l'acide carbonique dissolvant des phosphates, de la chaux, de la potasse.

« La combustion porte également sur l'ammoniaque provenant de la décomposition des matières azotées de l'humus et les nitrates apparaissent. Les analyses d'eau de drainage, que j'ai exécutées pendant ces dernières années, m'ont montré qu'une terre en jachère fournit parfois, dans l'espace d'un an, la valeur de plus de 1.000 kilos de nitrate de soude, c'est-à-dire infiniment plus que n'en exigent les récoltes les plus abondantes. Il est bien loin d'en être ainsi pour les terres emblavées et, même en supposant que tout l'azote contenu dans les récoltes ait été pris dans le sol sous forme de nitrate, on trouve que la nitrification a été infiniment moins active dans les terres ensemencées que dans les terres en jachère. »

Comptes rendus de l'Académie des sciences, 21 février 1898. — Sur les dérivés de la cinchonine; par M. E. Grimaux (note théorique). — Production de substance mucinoïde par MM. A. Charrin et A. Desgrez. — Sur l'amertume des vins; par MM. J. Bordas, Joulin et Rackowski: les auteurs ont isolé d'un vin amer un ferment qui, ensemencé dans un vin filtré à la bougie Chamberland, lui communique en six mois un goût amer très prononcé.

<sup>28</sup> février 1898. — Propriété et cristallisation du sulfure de baryum anhydre; par M. A. Mourlot. — Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux; par M. B. Fink. — Sur l'hydrocinnamide; par M. M. Delépine. — Action de la fleur du vin sur la sorbite; par M. G. Bertrand.

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

#### Séance du 2 mars 1898.

Présidence de M. Leidié, Vice-président.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est adopté.

La correspondance imprimée comprend: Journal de pharmacie et de chimie (2 exemplaires); — The Pharmaceutical Journal (4 exempl.); — Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; — Bulletin de la Société de pharmacie de Lyon; — la Pharmacie française (2 exempl.); — Bulletin de la chambre syndicale des pharmaciens de la Seine; — Revue des maladies de la nutrition (2 exempl.); — Intermédiaire de l'Afas; — Bulletin de la pharmacie centrale de France (2 exempl.); — Bulletin de pharmacie du Sud-Est.

Présentation: MM. Baucher et Dommergue présentent leur Traité d'analyse chimique et microbienne.

Candidature: M.George, pharmacien-major de 1ºº classe, présente sa candidature à la place vacante de la Société.

Correspondance manuscrite : lettre de M. Fernand Ranwez, professeur à l'Université de Louvain, remerciant la Société de pharmacie de l'avoir élu membre correspondant.

M. Jungfleisch demande l'adjonction de deux commissaires à la 3° sous-commission de revision du Codex. MM. Moureu et Léger sont élus, et l'adjonction de trois commissaires à la 13° sous-commission. MM. Grimbert, Guinochet et Leidie sont élus membres de cette 13° sous-commission.

- M. Planchon fait une communication sur les rhubarbes.
- M. Ch. Moureu, au cours des expériences qu'il a effectuées en vue de la synthèse de l'estragol

$$C^{\bullet}H^{\bullet} \stackrel{\mathrm{OCH}^{\bullet}(1)}{\subset} CH^{\bullet} - CH = CH^{\bullet}(4),$$

a été conduit à faire réagir le chlorure d'allyle sur l'anisol en présence du chlorure d'aluminium. Il ne se forme pas d'estragol dans cette réaction; ou plutôt, ce composé prend bien naissance, mais il fixe immédiatement HCl, et

le produit chloré C° H° C³ H° Cl formé réagit aussitôt sur une deuxième molécule d'anisol avec élimination de HCl, de sorte que le nouveau composé résulte de l'addition d'une molécule d'anisol à une molécule d'estragol. Ce corps fond à 68°-69° et distille dans le vide à 204°-206°. C'est un dianisylpropane, dans lequel la chaîne latérale commune C° H° se trouve située en position para par rapport à chacun des deux noyaux aromatiques, ainsi qué le montre l'oxydation, qui ne fournit que de l'acide anisique C° H° (1). Il en résulte, pour le dianisylpropane, le schéma suivant :

$$OCH^{\bullet}(4) \longrightarrow C^{\bullet}H^{\bullet}(1) \longrightarrow C^{\bullet}H^{\bullet}(1) \longrightarrow C^{\bullet}H^{\bullet}(4) \longrightarrow OCH^{\bullet}$$
, qui représente sa constitution chimique.

M. Planchon montre à la Société la graine du Cola cordifolia, que lui a envoyée M. Heckel, et communique, au nom de ce savant, les renseignements suivants:

Cette graine est intéressante en ce qu'elle reproduit en miniature la graine du Cola acuminata. Les pharmaciens pourraient s'y méprendre. Mais il y a un moyen très simple de la reconnaître, c'est d'en couper un cotylédon transversalement au grand axe; aussitôt on voit apparaître très évidemment, même sur la graine sèche, des lacunes mucilagineuses visibles à l'œil nu et qui font absolument défaut dans la graine du Cola acuminata. Il est bon de ne pas confondre ces deux graines, parce que je suis convaincu qu'il n'y a dans cette graine de m'taba, ni caféine, ni théobromine, ni colanine. C'est ma conviction résultant de l'emploi de cette graine. Néanmoins les indigènes du Soudan la mâchent quand ils n'ont pas mieux à mettre sous la dent et ils doivent tout au plus se remplir la bouche d'un abondant mucilage.

Le m'taba est recouvert par un arille qui, à l'état frais,

est sucré et succulent. Les indigènes du Soudan en font leurs délices.

- M. Béhal présente une note de M. Moncour, sur le glycérophosphate de quinine et demande l'insertion au Journal de Pharmacie.
- M. Leroy fait une communication sur le service militaire pharmaceutique à l'étranger: il démontre, en s'appuyant sur des documents authentiques, que le nombre des pharmaciens militaires chargés d'assurer le service est proportionnellement supérieur chez les nations étrangères, à celui des pharmaciens militaires français, notamment en Allemagne. Il lui paraît impossible de diminuer le cadre actuel, qui comprend 114 pharmaciens, sans compromettre gravement le service militaire pharmaceutique français.

Cette lecture, saluée des applaudissements de l'assemblée, sera insérée dans le Journal de pharmacie et de chimie.

- M. Marty adresse ses remerciements à M. Leroy et dit que les pharmaciens militaires seront très reconnaissants à leur ancien camarade, M. Leroy, du travail qu'il vient de présenter et des recherches qu'il a bien voulu faire en vue de prouver que dans les armées étrangères, et surtout en Allemagne, le service pharmaceutique, quoiqu'on en ai dit, est plus largement assuré, comme personnel, que dans l'armée française.
- M. Quesneville demande que le travail de M. Leroy soit porté à la connaissance des députés et du ministre de la guerre.
- M. Lafay donne les conclusious d'un travail de M. P. Terrat établissant l'existence d'un enzyme hydrolytique dans le suc d'artichaut. Ce ferment, que M. Terrat est parvenu à isoler, possède entre autres propriétés caractéristiques celle de décomposer les glycérophosphates, avec production de glycérine et d'un phosphate.

M. Julliard dit qu'il a lu dans des journaux professionnels que M. Patein a fait une étude sur le calomel, qui tend à détruire la légende de Mialhe et qu'il serait bon que cette communication fut reproduite dans plusieurs sociétés, de façon à ce que tout le monde fut averti qu'il n'y a aucun danger à faire prendre des aliments salés, après l'emploi du calomel.

M. Patein a fait l'expérience sur deux chiens en leur faisant prendre 1st de calomel et en faisant l'analyse de leurs aliments vomis il n'a trouvé aucune trace de sublimé.

Cette communication donne lieu à un échange d'observations entre MM. Yvon, Petit, Crinon, Viron, Thibault et Leidié.

M. Villiers indique un procédé de recherches et de dosage du lait fondé sur la constance du pouvoir réfringent du petit lait, constance que l'on constate toujours malgré la grande diversité de la composition du lait.

La séance est levée à trois heures et demie.

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

### Séance du 23 février 1898,

M. Duhourceau lit une note sur le traitement du lymphatisme. Admettant, avec M. Gallois, que les végétations adénoïdes sont une des conditions et parfois la cause occasionnelle du lymphatisme et de la scrofule, il estime que les eaux minérales chlorurées ou sulfureuses permettent de traiter l'affection naso-pharyngée, de traiter l'état lymphatique et de prévenir les infections secondaires.

La cure par les eaux sulfureuses ne peut être, malheureusement, qu'un traitement de malade riche. Il n'en est pas de même pour les eaux chlorurées. Le traitement classique au bord de la mer donne de bons résultats, à condition d'être prolongé. Une médication sulfureuse en est quelquefois le complément indispensable.

M. Camescasse fait jouer au staphylocoque un rôle important dans la pathogénie du lymphatisme. Cette maladie semble n'être qu'une conséquence d'infections diverses, staphylococciques particulièrement, de la peau et des muqueuses des premières voies respiratoires et diges-

tives. Si ces infections sont intenses ou répétées, le lymphatisme devient la scrofule. Le caractère spécial du lymphatisme réside dans la dilatation du réseau lymphatique du derme, dilatation normale dans la première enfance, mais qui persiste chez le lymphatique plus longtemps que chez l'individu normal. L'infection staphylococcique agit en causant un retard dans la régression normale du tissu lymphatique.

M. Jacquet donne lecture d'un travail concernant le traitement du psoriasis et de l'eczéma par les scarifications. Il croit être le premier qui ait employé cette méthode d'une manière systématique dans ces affections. Ce procédé thérapeutique est particulièrement indiqué dans les cas où existent des lésions isolées et limitées, occupant un siège génant pour les malades (les mains, le visage ou, chez les femmes, la poitrine et les épaules).

Dans deux cas de psoriasis, jusque-là rebelles à tout traitement, la guérison totale a été obtenue, sans maculature consécutive, par des scarifications faites après décapage soigné des placards et répétées deux fois par semaine pendant deux mois. Ces résultats se maintiennent depuis plus de deux ans pour le plus ancien de ces cas.

Pour l'eczema, la methode n'a été appliquee qu'à des lésions très tenaces et limitées, soumises en vain à des traitements antérieurs. Les onze cas traités et gueris se décomposent ainsi : trois cas d'eczema lichenoïde du dos, des mains ou des pieds, un cas d'eczema pré-auriculaire, sept cas d'eczema de la face dont quatre chez des enfants.

M. Jacquet procède de la façon suivante: Les surfaces à scarifier sont, avant et après l'opération, recouvertes de cataplasmes refroidis de fécule de pomme de terre, préparés sans addition d'aucune substance antiseptique. Le malade se présente couvert du cataplasme qu'on n'enlève qu'au moment d'intervenir. On scarifie suivant des lignes parallèles, sans quadrillage ni entre-croisement. On laisse saigner les petites plaies; on lave à l'eau bouillie et on applique à nouveau des cataplasmes pendant trois à quatre jours, jusqu'à la séance suivante.

Après la séance, la plaie présente un peu de rougeur et

de cuisson : ces phénomènes sont bientôt suivis d'une détente notable.

Les scarifications sont plus désagréables que douloureuses. Elles sont en général bien supportées, même par les enfants.

En six à seize séances on obtient la guérison parfaite. Les eczémas chroniques résistent, cela va sans dire, beaucoup plus longtemps que les eczémas aigus. On obtiendrait peut-être des résultats plus rapides en associant aux scarifications les enveloppements caoutchoutés.

Ferd. VIGIER.

## VARIÉTÉS

Corps de Santé militaire. — Réserve et armée territoriale. — Par décret du 17 février 1898, les pharmaciens de première classe dont les noms suivent ont été nommés :

Pharmacions aiden-majors de deuxième classe de réserve : MM. Beaufort, Éloy, Martin, Gisclard, Grossel, Blonin, Seigneury, Serbourse, Dissaux, Chappon, Godin, Sanson, Dalle, Baillet, Fleurant, Charbonneau, Dédieu, Léfour, Défemmes, Ramez, Soulard;

Pharmaciens aides-majors de deuxième classe de l'armée territoriale : MM. Roger et Lancelot.

Ont été nommés :

Officier de l'Instruction publique : notre dévoué collaborateur, M. Perdinand Vigier, adjoint au maire du X° arrondissement, délégué cantonal.

Officiers d'académie : MM. Andt, pharmacien à Valenciennes; Blancard, pharmacien à Paris; Grandvaux, pharmacien à Vincennes; Huguier-Truelle, pharmacien à Troyes; Barthelat, pharmacien à Paris, lauréat de l'école supérieure de pharmacie de Paris; Verwaest, vice-président de la commission d'hygiène du V° arrondissement de Paris; Voiry, pharmacien à Paris.

Jury du Concours de l'Internat. — 14 mars courant. — Président . M. Lutz; Juges : MM. Léger, Gasselin, Cousin, Lachartre, Sonnerat, Flévet.

#### RECTIFICATION.

Au sujet de la note que nous avons publiée, dans le Journal de Pharmacie (n° du 15 février), sur le dosage des glycérophosphates, M. Falières fait remarquer qu'il n'a jamais employé l'hélianthine, mais bien la phtaléine pour ce même dosage. Nous nous faisons un devoir de rectifier cette inexactitude due à une erreur dans la rédaction de la note. (Adrian et Trillat).

Le Gérant: G. MASSON.

### TRAVAUX ORIGINAUX

Sur une nouvelle falsification des vins: les vins blancs fabriqués au permanganate de potasse, par M. L. HUGOUNENQ.

La pratique de la vinification devient de plus en plus compliquée : elle nécessite pour être comprise, des connaissances chimiques de plus en plus étendues. Le fait suivant pourrait, à cet égard, convaincre les plus sceptiques.

J'ai eu, ces temps derniers, à examiner un vin blanc qui présentait la composition suivante :

| Alcool   | 7°,13            |
|--|------------------|
| Extrait  | 17,10 par litre. |
| dans le vide   | <b>22,27</b>     |
| Cendres  | 3,59 —           |
| Alcalinité des cendres. { en carbonate de potasse en crème de tartre   | 1,16 —           |
| en crème de tartre   | 3,15 —           |
| Sulfate de potasse   | 1,14             |
| Acidité totale (en SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> ) volatil (en C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> ) | 4,25             |
| volatil (en C2H4O2)  | 1,23 —           |
| Crème de tartre  | 5,69             |
| Matières réductrices (en glucose)  | 1,47 —           |
| Glycérine  | 1,07 —           |

Je ne m'arrêterai pas à relever les anomalies que présente ce vin au point de vue de la somme acide-alcool, du rapport de la glycérine à l'alcool, etc., etc.

Un seul point important mérite d'attirer l'attention, il est relatif aux cendres.

Quand on incinère ce vin à la mousse, on constate que l'incinération se fait très rapidement, mais qu'elle laisse, au lieu des cendres ordinaires blanches ou grises, un résidu spongieux rouge brun très foncé, présentant tous les caractères de l'oxyde manganoso-manganique, et dont la solution dans les acides permet de reproduire aisément toutes les réactions du manganèse.

Il ne s'agit pas d'une trace de composé manganique Journ. de Pharm. et de Chim., 6º SÉRIE, t. VII. (1ºº avril 1898.) 21

comme on en trouve naturellement dans certains vins; mais d'une proportion relativement élevée qui a été dosée par deux méthodes : le procédé de M. Riche par voie électrolytique; le dosage à l'état de sulfure transformé en carbonate finalement en oxyde salin.

Les deux opérations ont donné, par litre de vin :

Les cendres contenaient en outre une trace de fer.

Il est évident qu'une si forte proportion de manganèse ne saurait avoir une origine naturelle. Il s'agit en réalité d'un vin rouge, ou plus probablement d'une piquette décolorée par un mélange de noir animal et de permanganate de potasse. Si j'en crois certains renseignements, c'est là un procédé qui serait pratiqué sur une assez vaste échelle depuis que les vins blancs jouissent de la faveur publique et qu'ils bénéficient sur le marché d'une majoration de prix assez sensible.

Beaucoup de producteurs trouvent plus avantageux d'écouler leur récolte sous forme de vin blanc : de là ces décolorations artificielles qui, est-il besoin de le dire? soulèvent des questions multiples que je me propose d'étudier prochainement avec de plus grands détails.

Pour le moment, je me bornerai à donner un procédé commode pour la diagnose rapide des vins manganésés.

On peut incinérer le vin ou en détruire les matières organiques, par l'acide nitrique; mais il est beaucoup plus simple d'opérer comme suit :

A 10° de vin blanc suspect on ajoute 1 ou 2° de lessive de soude et 1° d'eau oxygénée commerciale, on agite : la liqueur prend immédiatement une coloration rouge acajou très intense.

Dans les mêmes conditions les vins blancs normaux ne virent pas; leur teinte reste jaunâtre un peu plus foncée seulement.

A défaut d'eau oxygénée, on peut se contenter de soude, en versant dans un verre à pied le vin et un excès de solution alcaline, on agite et on abandonne au repos. Au bout de quelques minutes, on aperçoit à la surface du liquide une mince couche brune très foncée, qui, peu à peu, gagne la profondeur du liquide. Ce changement de teinte est dù à la suroxydation, au contact de l'oxygène atmosphérique, de l'oxyde manganeux mis en liberté par l'alcali.

Sur la présence constante d'un principe alcaloïdique dans les vins naturels; par M. G. Guérin.

En 1868, M. J. Oser (1) avait isolé des produits de la fermentation du sucre, sous l'influence de la levure de bière, un alcaloïde répondant à la formule C¹³H²°Az³, et dont le chlorhydrate séché dans le vide se présentait sous forme d'une masse feuilletée, blanche, hygroscopique, brunissant à l'air, de saveur brûlante et amère. L'auteur pensait que le même alcaloïde devait exister dans le vin, la bière, etc.

J'ignore si la démonstration en a été faite, mais je puis dire, en ce qui concerne le vin, que cette prévision de M. J. Oser était fondée. Un de mes confrères du département de l'Aube m'avait prié d'examiner un vin qu'il supposait avoir produit les symptômes d'intoxication qu'il croyait reconnaître chez un de ses clients. Cette recherche ayant abouti à la découverte d'une très minime quantité de substance donnant nettement les réactions des alcaloïdes, mais paraissant dépourvue de toxicité, au moins à faible dose, ce qui ne semblait pas justifier la suspicion dont ce vin était l'objet, j'ai cru devoir à cette occasion étendre mes recherches sur un grand nombre de vins marchands de bon aloi, et dans tous j'ai pu constater que le même principe alcaloïdique s'y trouvait contenu.

J'ai fait application pour ce travail de la méthode de Stas en opérant sur 1.000c de vin pour chaque essai

<sup>(1)</sup> Bulletia de la Sasiété chimique, t. X, p. 295.

qualitatif, ce qui est suffisant. Le vin additionné d'un cristal d'acide tartrique était évaporé au bain-marie, jusqu'à disparition de l'alcool; le liquide refroidi, rendu alcalin par un peu de potasse en excès, était agité avec de l'éther pur dans un entonnoir à boule, et celui-ci, décanté après repos convenable et filtré, abandonnait par évaporation spontanée un résidu qui, repris par quelques gouttes d'eau légèrement acidulée d'acide sulfurique, précipitait les réactifs généraux des alcaloïdes.

Ce résidu se montrait toujours altérable et se résinifiait facilement au contact de l'air.

Le Gaïacyl; par M. C. André, pharmacien de 1<sup>re</sup> classe, ancien interne des hôpitaux.

Le mode d'anesthésie locale par le gaïacol, pratiqué au moyen de l'huile gaïacolée en injections sous-cutanées, a eu, des les premiers temps de son apparition, ses partisans et ses détracteurs. Parmi les derniers s'est trouvé M. le professeur Reclus dont les arguments, tirés de l'étude des actions parallèles et simultanées du gaïacol et de la cocaïne, ont rallié la majorité des suffrages en faveur du dernier.

Il m'a paru cependant qu'il était possible de formuler une critique quant aux conditions mêmes des expériences de Reclus. Ces expériences consistaient à pratiquer les deux anesthésies sur le même sujet, pour la même opération: une partie de la surface opératoire était anesthésiée au gaïacol, l'autre partie à la cocaïne. Or, si l'on élimine, par ce moyen, toutes les causes qui, chez le malade, sont susceptibles d'influer sur l'effet observé, il n'en est pas moins vrai qu'il reste une différence considérable dérivant de la nature des dissolvants employés pour l'un et l'autre anesthésique.

L'absorption du médicament est un facteur important dans la production de l'anesthésie. Or, pense-t-on que la rapidité d'absorption soit la même pour l'huile et pour l'eau distillée? et n'est-il pas permis de dire qu'il y a là un élément favorable à la cocaïne?

Deux choses tendent à me confirmer dans cette manière de voir. Les premiers expérimentateurs qui ont dit avoir obtenu de bons résultats par le gaïacol, ont précisément rapporté des opérations pratiquées en courtes surfaces : extractions de dents, ablations de loupes, ouvertures de phlegmons, etc.; là, où une rapide absorption et par suite une extension rapide de l'anesthésie étaient moins indispensables. Mais ce qui me paraît encore plus probant, c'est l'effet produit par le gaïacol sur les brulures. Quand, sur le derme dénudé (brûlures du 2º degré), on applique un topique gaïacolé à 1 p. 100, il se produit une anesthésie presque instantanée et complète; c'est du moins ce que j'ai observé sur moi-même et c'est ce qui a été observé après moi par le D' Roux et par d'autres. Or, ici, le facteur « absorption » n'intervient pas, et l'anesthésie suit immédiatement le contact du médicament avec la région douloureuse. Voilà un effet qui m'a semblé, dès le principe, caractéristique du pouvoir anesthésique du gaïacol et qui possède encore aujourd'hui pour moi la valeur d'un critérium.

Si donc nous accordons au dissolvant une influence appréciable, ce que nous venons de dire appelle une conclusion: c'est d'amener le gaïacol à un état tel qu'il soit soluble dans l'eau, tout en conservant une complète innocuité. L'occasion de réaliser ce desideratum s'est tout naturellement présentée à moi lorsque, il y a quelque temps, M. O'Followel est venu m'apprendre qu'il désirait choisir pour sa thèse iuaugurale un sujet se rapportant à l'anesthésie locale. La combinaison que j'ai préparée, dont le D' O'Followel a fait une étude intéressante en l'appelant par abréviation le gaïacyl, est le sel calcique du dérivé monosulfoné du gaïacol ou acide gaïacylsulfureux; la formule du gaïacyl est donc (C'H'O'.SO') Ca. Voici, en quelques mots, comment j'exécute sa prépartion.

J'introduis dans un matras 100<sup>gr</sup> de gaïacol pur, je le

liquéfie à une douce chaleur, je l'additionne peu à peu de 100s d'acide sulfurique pur et concentré, en évitant une trop brusque élévation de température, et je laisse la réaction s'effectuer pendant 48 heures à la température ordinaire. Après ce temps, le contenu du matras a pris une teinte rose et une consistance de sirop de glucose épais. Je dilue le mélange de 6 à 7 fois son poids d'eau distillée, je le porte à 80° environ au bain-marie, je le sature de carbonate de chaux par petites additions successives, je filtre et j'évapore à siccité. Le résidu repris 4 à 5 fois par son poids d'alcool à 90° qui sépare une petite proportion de substances insolubles, évaporé à nouveau, constitue, après pulvérisation, une poudre de nuance gris-mauve, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'huile: c'est le gaïacyl.

Comme on le voit, cette préparation est calquée sur celle de l'acide phénylsulfureux, et on arrive à un composé de constitution identique, ce que l'on peut traduire. pour l'acide gaïacylsulfureux, par la formule

$$C^{\bullet}$$
  $H^{\bullet} \leftarrow \begin{array}{c} OH \\ OCH^{\bullet} \\ SO^{\bullet}H \end{array}$ 

Il est facile de démontrer qu'il en est ainsi. On peut, en effet, effectuer sur un mélange de gaïacyl et de potasse caustique la réaction de la chaleur qui introduit dans la masse un composé sulfureux d'où l'on peut, après refroidissement, dégager au moyen d'un acide, le gaz sulfureux qui se catactérise par ses réactifs ordinaires. Cette réaction accuse la présence de dérivés sulfonés; pour montrer qu'il s'agit du dérivé monosubtitué, on dose le carbonate de chaux obtenu en précipitant la solution d'un poids connu de gaïacyl, soit 1<sup>gr</sup>, par un excès de carbonate de soude pur (0,80 à 1<sup>gr</sup>); on obtient ainsi un chiffre voisin du chiffre théorique égal à 0,448.

Pour ses expériences d'anesthésie, le Dr O'Followell a fait usage des solutions à 1/10 et à 1/20 de gaïacyl dans l'eau distillée, et les deux solutions lui ont donné sensi-

blement les mêmes résultats. Ce n'est pas ici la place, et il ne m'appartient pas d'entrer dans des développements sur les observations qu'il a consignées dans son travail (1).

Je lui laisse la parole pour donner lui-même les conclusions de ses expériences en art dentaire et en petite chirurgie.

Pour les extractions de dents, voici ce qu'il dit :

- « Sur trente-deux observations, vingt-deux fois l'anesthésie a été suffisante, sept fois elle a été incomplète, deux fois elle a été nulle, et, dans un cas, nous n'avons pu nous prononcer.
- « Ces résultats, pour satisfaisants qu'ils soient, si l'on n'examine que les chiffres, deviennent plus encourageants encore si l'on veut étudier de près les cas où le but cherché n'a pas été atteint ou ne l'a été qu'incomplètement.
- « Si donc nous éliminons, d'une part, le malade qui n'a pu nous donner aucun renseignement sur les sensations qu'il avait éprouvées; si, d'autre part, on veut bien considérer que dans les cas de succès incomplets, les conditions propres à amener l'anesthésie n'ont pas été toutes remplies, qu'il est par conséquent naturel que celle-ci n'ait pas été nettement produite, on obtient cette proportion, qui doit être considérée comme la vraie, de 24 opérations suivie 22 fois d'anesthésie. »

En petite chirurgie:

« Sur 11 opérations, 5 fois l'anesthésie a été complète, 5 fois elle a été très suffisante, une fois elle a été nulle, soit plus de 90 p. 100 de succès. »

Les essais du D' O'Followell tenteront-ils de nouveaux expérimentateurs et ses résultats seront-ils confirmés? C'est là évidemment une question intéressante, car même en admettant la supériorité anesthésique de la cocaïne, il n'en reste pas moins que le gaïacyl est tout à fait inoffensif, qu'il joint à cette qualité celle d'être antiseptique, et que, pour ces deux raisons, il peut recevoir des applications interdites à la cocaïne.

<sup>(1)</sup> D' O' Followel : l'Anesthésie locale par le gaïacol, le carbone de gaïacol et le gaïacyl. Thèse de Paris, 8 juillet 1897.

On peut encore se demander si le gaïacyl a un pouvoir anesthésique égal à celui du gaïacol. Il serait prématuré de se prononcer là-dessus. Mais indépendamment de cela, je crois qu'il y a lieu de faire une remarque intéressante. Nous retrouvons dans le gaïacyl les deux fonctions chimiques du gaïacol: la fonction phénolique et la fonction éther mixte. On sait que beaucoup de phénols ont des propriétés anesthésiques faibles, il est vrai, mais néanmoins très réelles; il en est de même pour les éthers mixtes, témoin l'éther ordinaire.

Il paraissait donc légitime, a priori, d'espérer que le gaïacyl serait anesthésique, et c'est sur cette donnée théorique que je me suis appuyé pour consciller les expériences du Dr O'Followell.

Cette première remarque en appelle une seconde. Le gaïacol est un dérivé bisubstitué du benzène, tandis que le gaïacyl est un dérivé trisubstitué; il y a donc entre eux une différence importante. Or, ne serait-il pas rationnel de chercher, par une réaction appropriée, à introduire à la place du groupe SO³H de l'acide gaïacylsulfureux, un autre groupe plus propre à favoriser les propriétés thérapeutiques des deux autres fonctions? Je crois, par exemple, que, par la substitution du groupe Az H³ qui donnerait un dérivé de la classe des amines, on aurait de bons résultats à attendre et c'est ce que je me propose d'étudier.

## Semoules et pâtes alimentaires; par M. Balland.

On comprend généralement sous le nom de pâtes alimentaires le vermicelle, le macaroni, les nouilles et les petites pâtes pour potages, de formes très variées (lettres, étoiles, croix, lentilles, etc.), désignées encore sous le nom de pâtes d'Italie, bien que, depuis longtemps, nous ne soyons plus tributaires de ce pays. C'est en s'inspirant des remarquables travaux de Millon sur les blés d'Algérie (1851-1854) que M. Bertrand, de Lyon, à partir

de 1855, a utilisé exclusivement les blés durs d'Afrique à la fabrication des pâtes alimentaires. L'impulsion donnée par ce grand industriel ne s'est pas ralentie et les pâtes fabriquées à Lyon et à Marseille, avec des semoules algériennes, rivalisent aujourd'hui en qualité et l'emportent en valeur alimentaire sur les plus belles pâtes d'Italie...

Les semoules, beaucoup moins affleurées que les farines, s'obtiennent en traitant les blés suivant un mode de mouture spécial : elles représentent principalement cette partie gruauteuse du grain qui est comprise entre les couches centrales, moins azotées, et les enveloppes extérieures si riches en matières salines, grasses et cellulosiques. Aussi, leur composition diffère-t-elle notablement de celle des farines ordinaires : il y a plus d'azote, mais moins d'amidon, de graisse, de cellulose et de cendres.

Les pâtes, qui ne sont que de la semoule pétrie avec de l'eau bouillante, moulée puis desséchée, ont exactement la composition des semoules employées à leur fabrication. Elles reprennent de l'eau, à froid et à chaud, en conservant leur forme : toutefois, si l'on en fait des pâtons après les avoir broyées ou pulvérisées, on cons-

|                          |                | Matières          |                   |                     |                      |                    |
|--------------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
|                          | Eau<br>p. 100. | azotée<br>p. 100. | grasse<br>p. 100. | amylacée<br>p. 100. | Cellulose<br>p. 100. | Cendres<br>p, 100. |
| Macaroni (1895)          | 11,60          | 10,98             | 0,45              | 76,03               | 0,28                 | 0,64               |
| Macaroni (1896)          | 12,10          | 12,10             | 0,85              | 74,27               | 0,33                 | 0,25               |
| Macaroni (1897)          | 12,00          | 10,89             | 0,65              | 75,70               | 0,26                 | 0,50               |
| Nouitles (1897)          | 11,90          | 11,58             | 0,60              | 75,21               | 0,26                 | 0,45               |
| Vermicelle (1896)        | 10,90          | 11,74             | 0,50              | 75,74               | 0,38                 | 0,74               |
| Vermicelle (1897)        | 10,00          | 12,51             | 0,80              | 75,51               | 0,28                 | 0,90               |
| Pates d'Italie (1896)    | 12,20          | 12,12             | 0,35              | 74,61               | 0,18                 | 0,54               |
| Pâtes d'Italie (1897)    | 10,40          | 12,51             | 0,80              | <b>75,2</b> 3       | 0,30                 | 0,76               |
| Semoule (1895)           | 9,20           | 13,50             | 0,85              | 75,45               | 0,50                 | 0,50               |
| Semoule (1896)           | 9,20           | 10,42             | 0,55              | 78,63               | 0,45                 | 0,75               |
| Semoule (1896)           | 10,50          | 12,74             | 1,00              | 74,61               | 0,50                 | 0,65               |
| Semoule (1897)           | 10,50          | 11,96             | 0,60              | 75,79               | 0,50                 | 0,65               |
| Semoule de riz (1898).   | 10,80          | 7,34              | 0,30              | 80,96               | 0,40                 | 0,20               |
| Tapioca exotique (1897). | 12,80          | 0,00              | 0,20              | 86,88               | 0,08                 | 0,04               |
| Tapioca indigène (1897). | 16,00          | 0,45              | 0,15              | 82,95               | 0,00                 | 0,45               |

tate que le gluten, plus ou moins coagulé par l'eau bouillante, a perdu l'élasticité qu'il avait au début dans les semoules et qu'il ne se rassemble que très difficilement.

Dans les analyses de semoules et de pâtes françaises que nous présentons, la qualité des denrées est généralement en rapport avec leur teneur en matières azotées. Nous y avons ajouté, à titre de comparaison, des analyses de semoules de riz, de tapioca exotique, et de tapioca factice fabriqué en France avec de la pomme de terre.

## REVUE SPÉCIALE

DES PUBLICATIONS DE MÉDECINE, PHARMACIE ET CHIMIE.

### Médecine.

Rapport sur la radiographie et la radioscopie dans les établissements hospitaliers, fait au nom d'une commission de l'Académie de médecine composée de MM. Bucquoy, Fournier, Laborde, et Gariel rapporteur. — M. le ministre de l'intérieur, dans une lettre du 24 janvier 1898, a demandé à l'Académie de médecine de donner son avis sur le point de savoir dans quelle mesure, en l'état actuel de la science, il conviendrait de recommander aux établissements hospitaliers, dans l'intérêt du traitement des malades pauvres, l'application des nouvelles découvertes de la radiographie et de la radioscopie.

Lorsqu'un fait scientifique nouveau est découvert, il s'écoule souvent un assez long temps avant qu'il puisse être pratiquement utilisé d'une manière courante; aussi, en général, n'est-ce qu'avec une grande circonspection qu'il convient de recommander l'emploi de méthodes nouvelles.

Mais la radiographie et la radioscopie, basées sur les découvertes toutes récentes du professeur Röntgen, sont d'une assez grande simplicité pour qu'il n'y ait pas lieu de penser qu'elles puissent être améliorées. si ce n'est dans quelques détails. Elles ont d'ailleurs fait leurs preuves, et considérable déjà est le nombre des cas dans lesquels ces méthodes d'examen ont apporté aux médecins et aux chirurgiens de précieux éléments de diagnostic; pour s'en convaincre, il suffit de parcourir les comptes rendus des séances de l'Académie de médecine, sans parler des cas très nombreux où la radiographie a été avantageusement utilisée dans les hôpitaux ou dans la pratique civile.

Aussi, en se basant, d'une part, sur l'état de perfection déjà avancé auquel sont parvenues la radiographie et la radioscopie, et, d'autre part sur les résultats avantageux qu'on est en droit d'en attendre d'après ceux qu'elles ont déjà fournies, l'Académie de médecine est d'avis qu'il conviendrait de recommander aux établissements hospitaliers, dans l'intérêt du traitement des malades pauvres, l'application de ces nouvelles méthodes.

Peut-être même serait-il intéressant et utile d'aller plus loin et de créer un centre où ces méthodes seraient étudiées pour être développées et perfectionnées au point de vue spécial des applications médicales. L'Académie de médecine serait toute désignée pour être le siège d'un laboratoire particulier ayant cette destination, et qui pourrait, en outre, être utilisé pour permettre aux malades pauvres de Paris non hospitalisés de bénéficier des ressources que fournissent pour le diagnostic la radiographie et la radioscopie.

Nous proposons donc à l'Académie, comme conclusions de ce rapport :

1º De répondre à M: le ministre de l'intérieur qu'il conviendrait de recommander aux établissements hospitaliers, dans l'intérêt du traitement des malades pauvres, l'application de la radiographie et de la radioscopie;

2º D'émettre le vœu qu'un laboratoire spécial de radiographie et de radioscopie soit fondé à l'Académie de médecine.

### Pharmacie.

L'essence de santal citrin et ses falsifications; par M. W. Dulière (1). — Voici d'abord les conclusions:

L'essence de santal citrin a une composition spéciale et des caractères bien distincts qui permettent de la diffé rencier facilement des autres essences et des huiles grasses avec lesquelles on la mélange.

Le dosage du santalol peut se faire aisément et avec une faible quantité d'essence.

Il permet d'apprécier les moindres falsifications de l'essence de santal vraie.

La détermination du chiffre de saponification de l'essence telle quelle est, doit précèder le dosage du santalol.

On peut reconnaître à l'indice de saponification s'il y a présence d'huiles grasses et on peut, dans l'affirmative, doser celles-ci avec beaucoup d'exactitude.

L'indice d'iode et l'échauffement sulfurique sont des constantes qui ont une grande importance lorsqu'il s'agit de déterminer la nature d'une falsification.

Les réactions de coloration peuvent être aussi d'une grande utilité dans ce cas.

Il résulte des recherches nombreuses et des expériences auxquelles l'auteur s'est livré, que l'on peut résumer, dans les données suivantes, le criterium de l'essence de santal citrin vraie.

Densité  $\dot{a} + 45^{\circ} : 0,973 à 0,976$ .

Solubilité dans l'alcool à 70°: 1 pour 5, si l'essence est récente ou bien conservée; 1 pour 15 dans le cas contraire.

Indice de saponification : 12,6 au maximum.

Proportion de santalol: 94 p. 100.

Action de l'acide sulfurique concentré : solidification en une masse sèche et friable.

Échauffement sulfurique (dans les conditions indiquées): 78° à 84° C. Indice d'iode, après trois heures (dans les conditions indiquées): 157,60 à 159,25.

Coloration nulle ou à peu près sous l'action du réactif de Dragendors

<sup>(1)</sup> Extrait du Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 1897.

(brome et chloroforme), d'une solution chlorhydrique de chlorure de zinc et du réactif de Conrady.

#### RÉACTIFS COLORANTS

A) Solution chloroformique du brome. — Ce réactif est indiqué par la pharmacopée hollandaise et par Dragendorff.

M. Dulière fait usage d'une solution contenant 2<sup>re</sup> de brome pour 40<sup>re</sup> de chloroforme; il verse goutte à goutte la solution de brome jusqu'à ce qu'il se produise une coloration spéciale.

Sous l'action de ce réactif, l'essence de santal citrin se teinte très légèrement en rose lilas, coloration qui ne tarde d'ailleurs pas à disparaître.

Une seule essence, celle de bois de cèdre, pourrait passer inaperçue à cet essai; elle se colore en jaune rosé, à peine sensible.

Les autres essences, servant à falsifier l'essence de santal citrin, prennent des colorations spéciales plus ou moins intenses qui ne permettent aucune confusion. L'essence des Indes occidentales prend une coloration de fleurs de colchique, qui passe vite au lilas bleuâtre foncé, puis lentement au bleu verdâtre.

L'essence de copahu vraie, de Para, se colore en gris verdâtre, passant lentement au vert olive.

Une autre essence de copahu, que tous les essais ont montrée différente de la précédente (elle a cependant été garantie pure par le fabricant), se colore en lilas violet, puis en vert bleuâtre, puis en vert outremer.

L'essence de gurjun prend une coloration violette intense, qui dure très longtemps sons se modifier.

B) Réactif de Hendrix. — Il consiste en une solution de 3 parties d'acide phénique pur dans 1 partie d'alcoel.

On prend 25° de ce réactif, on ajoute 1 demi-gramme d'essence; on mélange et on pèse 1 demi-gramme d'acide chlorhydrique concentré qu'on ajoute sans agiter; l'acide gagne le fond et on observe ce qui se produit à la zone de contact des deux liquides d'abord, puis dans le liquide surnageant.

Pour l'essence de santal pur, il se produit, à l'intersection des deux liquides, une coloration jaune qui passe vite au rouge intense.

Pour l'essence de bois de cèdre, il se produit une coloration brunâtre à l'intersection et il se forme, dans le liquide surnageant, un trouble nuageux de quelques millimètres.

L'essence de copahu se comporte tout autrement : le liquide surnageant se colore entièrement, après quelques instants, en violet intense.

L'essence de gurjun se comporte comme l'essence de copahu, mais la coloration produite est d'un rouge jaunâtre intense.

L'essence de santal des Indes occidentales donne lieu également à la coloration immédiate de tout le liquide surnageant, qui prend une teinte rouge bordeaux très foncée.

C) Solution chlorhydrique de chlorure de zinc. — M. Dulière fait usage d'une solution chlorhydrique à parties égales d'acide chlorhydrique concentré et de chlorure de zinc fondu.

Ce réactif vaut les précédents par les indications qu'il donne et il n'exige que peu d'essence et peu de solution. M. Dulière compte 2 gouttes d'essence dans un verre de montre et 4 gouttes de solution zincique; il mélange avec une baguette de verre et il observe les phénomènes qui se produisent.

Les colorations consignées dans son tableau se rapportent à l'action immédiate du réactif et aux modifications qui surviennent dans l'espace de dix minutes au plus tard.

L'essence de santal se colore en jaune faible, devenant un peu rosé.

L'essence de santal des Indes occidentales se colore en jaune citron, passant rapidement au brun, puis au rouge violacé sale, peu intense.

L'essence de bois de cèdre fournit une réaction assez capricieuse: M. Dulière a obtenu plusieurs fois, au début, une coloration jaune rosé passant lentemeut au brun. Plus tard, cette essence lui a donné une teinte verdâtre qui se modifiait en vert brunâtre; d'autre fois encore, c'est la teinte rosée qui s'est manifestée; il lui a semblé que l'essence se colore en vert si elle a été exposée à l'air, tandis que c'est la coloration rose qui apparaît si le flacon est resté bouché.

L'essence de copahu de Para se colore en jaune gommegutte, puis en brun sale.

L'essence de gurjun prend une coloration rouge intense, qui passe vite au rouge violacé, puis au rouge brun foncé.

Les essences que M. Dulière considère comme des mélanges se sont comportées différemment.

D) Réactif de Conrady. — Cé réactif est un mélange de 180<sup>cc</sup> d'acide acétique glacial et de 20<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique fumant.

Pour l'employer, on ajoute 2 gouttes d'essence à 7<sup>ee</sup> 1/2 du réactif et on agite; on observe la coloration produite immédiatement, après dix minutes et après deux heures.

L'essence de santal citrin prend une teinte légèrement jaune, qui n'est guère appréciable que par réflexion; cette teinte ne s'accentue pas beaucoup avec le temps.

L'essence des Indes occidentales se colore tout de suite en rouge violacé très pâle, qui s'accentue un peu après dix minutes et augmente encore, sans devenir bien intense cependant, après deux heures.

L'essence de bois de cèdre se colore tout de suite en rose à peine sensible, qui s'accentue un peu après dix minutes et devient rouge violacé faible après deux heures.

L'essence de gurjun se colore immédiatement en rouge jaunâtre intense, qui se fonce fortement après dix minutes, à tel point qu'il n'est plus possible de constater un changement dans la suite.

L'essence de copahu de Para se colore en rose violacé faible, qui n'est guère plus intense après dix minutes et qui s'accentue un peu après deux heures.

Quant à l'emploi de ce réactif spécial pour déceler

d'une façon certaine l'essence de cèdre, M. Dulière déclare n'avoir rien observé de pareil à ce que l'auteur indique.

### Chimie.

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique; par M. Berthelot (Extrait) (1). — L'auteur vient de faire un nombre extrêmement considérable de nouvelles expérien ces sur les actions chimiques de l'effluve électrique, et en particulier sur la fixation de l'azote par les composés organiques, questions également intéressantes au point de vue de la Chimie pure et de la Physiologie végétale. Ces expériences font suite à celles qu'il a publiées à plusieurs reprises, depuis quarante années, sur les mêmes sujets, et qui se trouvent résumées dans son Essai de Mécanique chimique (2), expériences qui l'ont conduit à la découverte de la synthèse totale de l'acétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'acide persulfurique et congénères, ainsi qu'à celle de la fixation incessante de l'azote libre de l'air, par l'électricité atmosphérique, sur les principes immédiats des végétaux dans leur état naturel.

L'auteur s'est proposé d'étudier méthodiquement la fixation électrique de l'azote, celles de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et, plus généralement, les transformations des principes organiques isolés, ainsi que leurs actions réciproques.

Ses expériences sont complètes, dès à présent, sur plus de cent vingt systèmes.

Il a étudié les principes typiques des fonctions fondamentales : carbures d'hydrogène, alcools et dérivés éthérés, aldéhydes, acides, amides, alcalis et composés azoïques; il a envisagé spécialement les corps isomères et homologues.

Il a opéré, toutes les fois que la chose a été possible. sur des systèmes entièrement gazeux, ou susceptibles de prendre cet état dans le cours de l'expérience; de façon à

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 561, 2 févr. 1898.

<sup>(2)</sup> T. II, p. 362-400.

définir, d'une manière exacte, les proportions des éléments dans les produits transformés. Il s'est attaché surtout à établir la limite des transformations, dans des conditions de temps et d'intensité bien définies.

Il place les corps destinés à subir la réaction, dans l'état isolé ou mélangés, au sein d'un espace étroit, annulaire ou de toute autre forme, de façon à leur faire jouer le rôle de diélectriques, incessamment traversés par les décharges d'un appareil à haute tension, tel qu'une bobine d'induction.

Il a employé, dans la plupart des cas, un appareil de Ruhmkorff, muni d'une bouteille de Leyde, jouant le rôle de condensateur extérieur, et d'un interrupteur Marcel Deprez, produisant plusieurs centaines d'interruptions par seconde. Les décharges sont alternatives. L'appareil est alimenté par une batterie de 5 accumulateurs, développant une tension de 12 volts en moyenne et donnant lieu, dans les conditions de ces expériences, à un débit de 2 ampères environ, débit soutenu pendant vingt-quatre heures consécutives. La longueur des étincelles de la bobine, munie de son condensateur extérieur, et fonctionnant avec l'interrupteur défini plus haut, était de 12<sup>mm</sup> à 15<sup>mm</sup> environ. La durée complète a été de vingt-quatre heures; mais, dans chaque expérience et à diverses reprises, il a examiné les produits intermédiaires.

Les substances influencées étaient placées, en général, dans l'espace annulaire qui sépare deux tubes concentriques de verre, distants de 1<sup>mm</sup> environ, très usités aujourd'hui. Il a également employé des piles de plateaux et capsules minces de verre, cylindriques et à fond plat, superposés, lesquels renfermaient des liquides ou des solides et étaient garnis, à leur face inférieure, de feuilles métalliques, mises en communication soit avec les pôles d'une pile de plusieurs centaines d'éléments Leclanché, soit avec ceux d'une bobine d'induction: de façon à constituer des champs électriques, à charge fixe et de sens constant dans le cas de la pile, à

charge incessamment variable et de sens alternatif dans le cas de la bobine. Les plateaux et capsules sont empilés au sein de grandes conserves de verre, où l'on peut, à volonté, faire le vide; ou bien faire pénétrer à demeure, ou bien encore faire circuler, soit un gaz, soit un mélange de gaz déterminés.

Les réactions étudiées ont été exercées entre gaz, liquides et solides. L'action réciproque des gaz est le cas type, ainsi qu'il a été dit plus haut. On y ramène le cas d'un liquide agissant sur un gaz, lorsque ce liquide possède une tension de vapeur considérable à la température ordinaire, comme dans le cas de l'éther diéthylique agissant sur l'azote, par exemple. Pour les cas où la tension est trop faible pour permettre des mesures de volume rigoureuses de la vapeur, il pèse le liquide dans une très petite ampoule, contenant, par exemple, 50 mgr ou 60 mgr du composé, et il écrase l'ampoule au sein du gaz, pris sous un volume connu, dans la région supérieure, entre les deux tubes concentriques de l'appareil à effluve.

Si le liquide offre une tension de vapeur très faible ou nulle (les huiles grasses, par exemple), on peut encore réaliser des essais qualitatifs; mais il est difficile, sinon presque impossible, d'atteindre la limite des réactions, à cause de l'imperfection des contacts; les liquides étant amenés à s'écouler jusqu'au bas des éprouvettes, à la surface du mercure, là où les actions diélectriques ne s'exercent plus guère.

A fortiori, en est-il de même pour les systèmes hétérogènes formés par un gaz et un solide, dont la surface seule subit des réactions.

Quant aux dissolutions aqueuses, alcooliques, ou autres, elles se prétent mal aux réactions d'effluve : d'une part, à cause de l'imperfection du contact entre le corps dissous et le gaz qui surmonte la dissolution, et, d'autre part, à cause de l'intervention propre du dissolvant : par exemple, lorsque l'eau préexiste, ou prend naissance durant la réaction de l'azote sur un composé organique,

cette eau est susceptible de produire, pour son propre compte, de l'azotite d'ammoniaque.

Les carbures d'hydrogène et les composés peu oxygénés, fournissent d'abord un peu d'acétylène; mais ce gaz disparaît ensuite, par l'effet de condensations, combinaisons et métamorphoses consécutives. Les composés très hydrogénés, tels que le formène, mis en présence de l'azote, fournissent au début du gaz ammoniac, qui disparaît plus tard. L'oxyde de carbone, l'acide carbonique, fournis d'abord par les composés très oxygénés, sont résorbés ultérieurement. De même, le formène. Par suite de ces circonstances, il arrive fréquemment qu'un système soumis à l'action de l'effluve dégage pendant les premières heures un volume de gaz considérable; volume qui diminue ensuite, par l'effet des réactions des produits formés tout d'abord, soit entre eux, soit avec les substances primitives.

L'équilibre final est déterminé par la formation de composés à molècule condensée, solides ou résineux, mauvais conducteurs de l'électricité et peu susceptibles de mobilité relative. Quand le composé initial est faiblement hydrogéné, tous les gaz peuvent demeurer absorbés; tandis que s'il est plus riche en hydrogène, une portion plus ou moins notable de ce dernier devient libre. Les choses se passent ici comme dans la réaction de l'effluve sur les hydrures minéraux : hydrogène sulfuré, sélénié, phosphoré, arsénié, etc., d'après ses anciennes expériences : un hydrure condensé et solide demeurant fixé à la surface du verre, dans toutes ces réactions, tandis que l'excès d'hydrogène se dégage.

Lorsque l'effluve agit sur des composés organiques ternaires, les effets sont plus complexes. Ainsi, dans le cas des composés riches en oxygène, il se forme d'abord de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'eau, composés susceptibles d'exercer certaines actions réciproques, dont il a fait une étude spéciale.

Quant aux composés azotés, la plupart d'entre eux absorbent l'azote, en formant des composés plus azotés;

cependant il en est quelques-uns qui, en raison de leur richesse en azote ou de leur constitution azoïque, sont susceptibles de dégager de l'azote.

En général, l'azote fixé sous l'influence prolongée de l'effluve paraît l'être à l'effet de dérivé ammoniacal, c'esta-dire amidé ou aminé, spécialement de polyamine. On n'a jamais observé de dérivé azoïque ou nitrosé, ou nitré, ou hydrazinique. Il n'apparaît pas davantage d'acide cyanhydrique libre, ou de cyanhydrate d'ammoniaque ou d'autre base; ce qui contraste avec la formation de l'acide cyanhydrique par l'action de l'étincelle.

Tels sont les résultats généraux observés en étudiant les réactions de l'effluve. Ils se résument en un double mouvement : l'un de décomposition des principes mis en expérience tendant à séparer l'hydrogène et les composés binaires les plus simples; l'autre de condensation ou polymérisation, avec formation de composés complexes de l'ordre le plus élevé.

Il est digne de remarque que ce double mouvement se retrouve également au début des actions pyrogénées; pourvu que les produits soient soustraits, par un refroidissement brusque, aux décompositions totales qui résultent de l'action prolongée des hautes températures. A un point de vue non moins général, peut-être est-il permis de rapprocher les actions de l'effluve des transformations chimiques accomplies dans le cours de la nutrition et de l'évolution des êtres vivants; transformations pendant lesquelles les combinaisons venues du dehors, à titre d'aliments, tendent à se résoudre d'abord en principes plus simples, qui se recombinent aussitôt pour constituer les principes immédiats, nécessaires à l'entretien de la vie.

L'action chimique de l'effluve électrique mérite, à cet égard, une attention toute particulière; surtout si l'on tient compte des phénomènes et courants électriques développés incessamment dans les tissus des animaux vivants.

M. Berthelot donne ensuite le détail de ses expériences

sur le formène, l'hydrure d'éthylène, l'éthylène, l'acétylène, le propylène, le triméthylène, l'allylène, etc. Nous reproduirons seulement ses essais sur le formène.

Formène pur. — Vingt-quatre heures d'effluve.

Gaz initial. . . . . 
$$CH^{\delta} = 100^{\text{rel}}$$
 Gaz final. . . . .  $H^{2} = 105^{\text{rel}}$ ,  $CH^{\delta} = 4^{\text{rel}}$ .

Le formène a perdu la moitié de son hydrogène et même un peu plus, sa décomposition étant presque accomplie.

Rapports exacts des éléments condensés : C<sup>8</sup> H<sup>14,4</sup>, ou C<sup>10</sup> H<sup>18</sup>.

Dans d'anciennes expériences (1877), le formène avait forme un carbure à odeur d'essence de térébenthine; tandis que le térébenthène avait fixé l'hydrogène dans les rapports C<sup>10</sup> H<sup>16</sup> + H<sup>2,5</sup>, en se polymérisant.

Au début, le formène produit un peu d'acétylène, qui disparaît ensuite en se condensant.

Formène et azote. — Vingt-quatre heures : CH<sup>4</sup> + Az<sup>2</sup>, vol. égaux.

Rapports des éléments condensés :

On peut regarder ce produit comme une tétramine C<sup>8</sup> H<sup>18</sup> Az<sup>4</sup>, se rattachant au précédent carbure C<sup>6</sup> H<sup>14</sup>; lequel dérive du formène, c'est-à-dire des résidus CII et CH<sup>8</sup> de ce dernier.

Ce produit est soluble et bleuit le papier de tournesol humide. Il a la formule d'une acétylénamine polymérisée: on connaît, en effet, quelques dérivés appartenant à ce type.

En résumé, sous l'influence de l'effluve :

1º Les carbures acétyléniques, C<sup>n</sup>H<sup>2n-2</sup>, se changent en polymères condensés, sans perte notable d'hydrogène.

2º Les carbures éthyléniques, C'hH2n, se polymérisent

aussi, mais en perdant une dose d'hydrogène répondant à une fraction d'équivalent par molécule de carbure; c'est-à-dire qu'il se forme des dérivés  $(C^nH^{2n})^m$ —  $H^2$ , m étant égal à 4 ou 5 (ou multiple) : ce qui rapproche ces derniers de la composition centésimale des camphènes. Ils représentent sans doute des carbures cycliques.

3º Les carbures forméniques, C\*II<sup>2n+2</sup>, perdent en plus deux atomes d'hydrogène par molécule; en formant des dérivés qui semblent identiques avec ceux des carbures éthyléniques, dont les carbures forméniques représentent les hydrures.

4º Tous les carbures étudiés fixent de l'azote, en formant des composés alcalins de l'ordre des polyamines, probablement cycliques.

5° Ces polyamines semblent : des tétramines, avec les carbures éthyléniques et forméniques; des diamines. avec les carbures acétyléniques.

Elles dérivent de l'association de l'azote et des carbures polymérisés, d'ordinaire avec perte d'hydrogène, sous l'influence de l'effluve.

Il y a là toute une famille de composés nouveaux, très riches en azote, remarquables par leur origine, leur formation directe au moyen de l'azote libre et les mécanismes électriques de leur synthèse. (A suivre.)

Préparation d'un phosphate ferrique soluble; par M.W.-A.Purckner (1).—Dans une note présentée à l'Association américaine pharmaceutique, l'auteur donne le procédé suivant pour préparer le phosphate de fer soluble: On mélange 20c d'acide sulfurique avec 240c d'eau et on ajoute 156s de sulfate ferreux, on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète. Le sulfate ferreux est oxydé par 12s de chlorate de potasse et on continue à chauffer pendant une demi-heure. Le mélange est ensuite additionné de 340s d'ammoniaque que l'on verse en agitant continuellement; au bout d'une demi-heure le précipité

<sup>(1)</sup> Pharm. Journ., [4], t. VI, p. 67, 1898.

est déposé, le liquide surnageant est décanté et le précipité est lavé à six reprises différentes par de l'eau bouillante. Au précipité humide, on ajoute 120<sup>gr</sup> d'acide citrique et 200<sup>gr</sup> de phosphate de soude non efflorescent, on chauffe doucement le mélange jusqu'à solution complète et on évapore au bain-marie, à une température ne dépassant pas 60°, jusqu'à ce qu'on obtienne 500<sup>gr</sup> de produit. On l'étend sur des assiettes plates et on évapore lentement à siccité. 2<sup>cc</sup> de la solution, évaporée à 500<sup>gr</sup>, renferment 1<sup>gr</sup> de phosphate de fer soluble.

E. GÉRARD.

Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces; par M. Maurice Nicloux (1).—L'auteur commence par rappeler le principe du procédé de M. Gréhant: fixation de l'oxyde de carbone par le sang d'un mammifère vivant, extraction des gaz d'un volume déterminé de sang, analyse de ce gaz au grisoumètre. La proportionnalité entre l'oxyde de carbone fixé par le sang et l'oxyde de carbone contenu dans le milieu résout le problème du dosage.

Son procédé repose sur deux faits connus:

1º L'oxyde de carbone est oxydé par l'acide iodique anhydre à la température de 150° en donnant de l'acide carbonique, et l'iode est mis en liberté en quantité correspondante;

2º L'iode peut être facilement dosé: au ½ centième de milligramme près si la quantité d'iode est inférieure à 0<sup>mgr</sup>, 1; à ½ de milligramme près, entre 0<sup>mgr</sup>, 1 et 0<sup>mgr</sup>, 2 d'iode; à ½ de milligramme près si la quantité d'iode est supérieure à 0<sup>mgr</sup>, 2 (entre 0<sup>mgr</sup> et 0<sup>mgr</sup>, 4), cela en employant le procédé donné par M. Rabourdin:

Mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium par l'acide sulfurique nitreux; dissolution de l'iode dans un volume connu de chloroforme et comparaison de la teinte ainsi obtenue avec celle que l'on obtient dans les mêmes conditions avec une solution titrée d'iodure de potassium.

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 746, 7 mars 1898.

Appareil. — On prond trois petits tubes en U à tubulures latérales, semblables à ceux qui servent à l'analyse organique. Dans le premier on introduit de la potasse en pastilles, dans le second de la ponce sulfurique, dans le troisième 25° à 40° d'acide iodique anhydre. On a tenu fermées à la lampeles deux branches de ce dernier pour éviter l'introduction de matières organiques. A la suite du tube à acide iodique on place un tube de Will contenant 5° de lessive de soude pure d'une tiensité de 1,3, que l'on additionne de 5° d'eau distillée. Enfin une aspiration, réglée à raison de 10° par minute au maximum et produite par un vase de Mariotte, pourra faire circuler les gaz dans le sens du premier tube vers le tube de Will.

Le tube en U contenant l'acide iodique est introduit dans un verre cylindrique de Bohême rempli d'huile.

Les gaz à analyser (1<sup>th</sup> suffira pour le dosage, si la quantité de CO est égale ou supérieure à \(\frac{1}{28890}\)), contenu dans un petit sac de caoutchouc ou un aspirateur gradué, circule dans les deux premiers tubes contenant potasse et ponce sulfurique; dans le premier, il se débarrasse de CO<sup>2</sup>, de H<sup>2</sup> S de SO<sup>2</sup>; H<sup>2</sup> S et SO<sup>2</sup> donneraient la même réaction que l'oxyde de carbone si, étant contenus dans l'air à analyser, ils n'étaient pas retenus; dans le second, il se débarrasse de la petite quantité d'eau qu'il pourrait retenir. Le gaz arrive ensuite au contact de l'acide iodique anhydre maintenu à 150° au moyen du bain [d'huile. CO s'oxyde; la vapeur d'iode entraînée par le courant gazeux est retenue par la solution alcaline du tube de Will. Le gaz ayant entièrement circulé, on en chassera les dernières traces de l'appareil en faisant une aspiration d'air atmosphérique.

Le dosage s'effectue comme l'a indiqué M. Rabourdin :

La solution alcaline contenant l'iode est rendue acide par l'acide sulfurique; on ajoute quelques centigrammes de nitrite de soude, 5<sup>co</sup> de chloroforme ou mieux de sulfure de carbone, on agite fortement : l'iode mis en
liberté se dissout dans l'un de ces dissolvants en leur communiquant une
teinte rose que l'on compare à celle obtenue dans les mêmes conditions avec
une solution titrée d'iodure de potassium à 0<sup>co</sup>, 1 de KI par centimètre
cube.

Le calcul de la réaction

$$5C0 + 210^3H = 5C0^2 + H^20 + I^2$$

montre que, si KI est exprimé en milligrammes, le volume de CO en centimètres cubes, à 0° et 760<sup>mm</sup>, est donnée par la formule

$$CO = \frac{K1}{2.97}$$
 et pratiquement  $CO = \frac{K1}{3}$ 

L'erreur maximum est à peine de 10 p. 100; même dans ces conditions le procédé est à même d'avoir quelques applications grâce à sa simplicité et à sa rapidité, les quantités de gaz à faire circuler étant relativement petites: 1<sup>114</sup> environ; 2<sup>114</sup> à 3<sup>116</sup> au maximum.

Il est nécessaire de faire marcher l'appareil à blanc plusieurs heures, à cause des traces de matières organiques qui peuvent avoir été entraînées dans l'acide iodique au moment du montage de l'appareil et qui par leur oxydation donnent de l'iode libre.

De 2<sup>111</sup> à 3<sup>114</sup> d'air atmorphérique n'ont pas donné trace d'iode en les faisant circuler dans l'appareil.

Ni l'hydrogène, ni le méthane dans les mêmes conditions ne donnent de réaction analogue.

Préparation du glucinium par électrolyse; par M. P. Lebeau (1). — Marignac a étudié au point de vue cristallographique les fluorures doubles que forme le fluorure de glucinium avec les métaux alcalins, et a obtenu les composés de la forme GF<sup>2</sup>, 2MF et GF<sup>2</sup>MF. Les sels de sodium notamment, GF, 2NaF et GF, NaF, conviennent parfaitement; le premier fond vers 350° en donnant par refroidissement une masse vitreuse transparente; le second, qui fond vers le rouge sombre, fournit au contraire une masse blanche à cassure cristalline. Ce dernier sel, étant moins résistant, sera choisi de préférence lorsqu'on ne disposera que d'un courant assez faible.

L'électrolyse se fait très commodément dans un creuset de nickel qui sert de pôle négatif, l'électrode positive étant constituée par une lame ou une baguette de charbon graphitique qui ne se désagrège pas sous l'influence du courant.

On commence par fondre le sel au moyen d'un brûleur Bunsen, puis l'on fait passer le courant; on cesse alors de chauffer. La masse se maintient en fusion, il faut éviter une trop grande élévation de température et ne pas dépasser le rouge naissant.

L'auteur avait à sa disposition le courant produit par une petite dynamo destinée à la charge des accumulateurs et donnant normalement 20 ampères sous 80 volts. Pendant l'expérience le courant était de 6 à 7 ampères

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 744, 7 mars 1898.

sous 35 à 40 volts. Après quarante-cinq minutes de marche environ, en employant un creuset pouvant contenir une centaine de gramme du sel GF<sup>2</sup>, Na F, on obtient sur le creuset de nickel, surtout vers la région médiane, un dépôt métallique formé par un feutrage cristallin non adhérent que l'on isole en traitant la masse par l'eau bouillante. Après des lavages prolongés la désagrégation devient complète et l'on recueille une poudre formée uniquement de cristaux assez irréguliers, comme on en rencontre souvent dans les dépôts électrolytiques, et qui est du glucinium pur ne renfermant pas de nickel, ni de fer. Au microscope, il est d'un blanc métallique très brillant; il ne contient pas trace de matière amorphe.

Emploi de la coagulation dans les travaux de laboratoire; par M. G. Fabris (1). — L'agglomération en flocons de l'argile mise en suspension dans l'eau est un phénomène analogue à la coagulation des colloïdes par les corps cristallisables.

Le nitrate d'ammoniaque peut être employé avec succès pour la précipitation du sulfate de baryte, du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Dans les dosages volumétriques par le chlorure d'argent, le nitrate d'alumine active le dépôt du chlorure.

Le ferricyanure de cobalt, le sulfure de nickel en liqueur ammoniacale sont complètement précipités et peuvent être filtrés par l'addition d'un excès de sel ammoniac.

Une partie de l'agent de coagulation est entraîné par le précipité et ne peut plus ensuite être enlevé par des lavages prolongés à l'eau pure. Mais, en employant une dissolution d'un autre sel soluble, il y a déplacement réciproque, de telle sorte que par un lavage final avec une solution saturée d'un sel ammoniacal, on pourra enlever un sel fixe et soluble qui aura été primitivement fixé sur le précipité. C'est là un fait important pour l'ana-

<sup>(1)</sup> Soc. chem. Ind., t. XVI, p. 872-873; 30, 11, 97.

lyse pondérale, qui peut être mise à profit dans les dosages par le sulfate de baryte.

Les alcalis, les carbonates, les phosphates et les oxalates alcalins, les sulfures et les polysulfures s'opposent à la coagulation. Il faut donc éviter d'employer en excès ces réactifs pour obtenir des précipités faciles à recueillir.

Formation des antitoxines; par M. H.-A. Cummins (1). — M. A. Cummins prétend que la formation des antitoxines (substances alcaloïdiques ou autres) dans les plantes a pour but de protéger ces dernières contre l'action des bactéries nuisibles qui sont renfermées dans le sol. Cette assertion est confirmée, dit l'auteur, par ce fait que la production des principes toxiques dans une même espèce végétale varie avec la nature du sol. C'est ainsi que la ciguë vireuse, récoltée dans les environs d'Édimbourg. n'est pas toxique, tandis que l'Agaricus campestris, provenant de certaines contrées de l'Italie, renferme des substances nocives expliquant l'interdiction de la vente de ce champignon sur les marchés d'Italie.

D'après M. Cummins, les antitoxines seraient le résultat d'une irritation des cellules causées par les microorganismes qui envahissent la plante et qui produisent la fermentation des sucs; les antitoxines ainsi formées viendraient ultérieurement annihiler l'action du microbe.

E. GÉRARD.

Action de l'acide nitrique sur le triphénylméthane; par M. E. S. Smith (2). — Le procédé de préparation du trintrotriphénylméthane par l'action de l'acide nitrique fumant sur la triphénylméthane a été décrit par Fischer(3).

Dans une expérience faite pour préparer ce produit. l'auteur n'a pas suivi les indications précises données

<sup>(1)</sup> Pharm. Journ., [4], t. VI, p. 68, 1898, d'après Proc. Asiatic soc., Bengal, 1897, p. 15.

<sup>(2)</sup> Chemical News, t. LXXVI, p. 192, 1897, d'après American Chemical Journ., t. XIX, p. 702.

<sup>(3)</sup> Ann. Chem. Liebig, t. CXCIV, p. 254.

par Fischer et il a obtenu une substance qui, après répond à la formule du triphénylcarbinol analyse, (C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>) COH. Voici comment M. Smith a procédé: Il met dans un flacon une certaine quantité, qui n'a pas été peséé, de triphénylméthane récemment cristallisée dans la benzine et renfermant probablement encore un peu de ce dissolvant, et il ajoute une proportion non déterminée d'acide azotique de D=1,34 et un peu d'acide azotique fumant. Le mélange est abandonné à lui-même pendant un temps très court, puis on chauffe quelque temps au banc de sable. Quand la réaction est achevée, on additionne le tout d'une grande quantité d'eau, on obtient un précipite jaune rougeâtre qu'on recueille sur un filtre. Le précipité, fortement exprimé, laisse écouler un peu d'huile rouge possédant l'odeur de la nitro-benzine. On le purifie par cristallisation, d'abord, dans un mélange d'acide acétique cristallisable et de benzène, ensuite dans le benzène et enfin dans l'alcool.

Le produit purifié est blanc, il ressemble au triphénylcarbinol. Son point de fusion est de 161° (non corrigé). Il ne renferme pas d'azote dans sa molécule.

### Analyse:

|   | Calculé pour       |         |  |  |
|---|--------------------|---------|--|--|
|   | triphénylcarbinol. | Trouvé. |  |  |
| C | 87,80              | 88,10   |  |  |
| н | 6,15               | 6,22    |  |  |
| 0 | 6,15               | D       |  |  |

L'auteur a essayé de répéter cette expérience. il n'a pu la reproduire même en variant les conditions d'opération, les degrés de l'acide, les temps de chauffe, etc. Dans un seul cas, il a pu obtenir une très petite quantité d'une matière rougeâtre qui, après des cristallisations successives, fondait à 161°.

L'acide nitrique de D=1,42 n'a aucune action sur le triphénylméthane tant que la température n'a pas atteint 100° et le produit obtenu, dans ces conditions, est une substance visqueuse de couleur saumon et incristallisable.

M. Smith n'a pas trouvé décrit un semblable procédé de préparation du triphénylcarbinol qui s'obtient ordinairement par l'oxydation de ce composé à l'aide de l'acide chromique.

E. GÉRARD.

Sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme; par MM. A. Desgrez et M. Nicloux (1). — Le sang normal donne, il est vrai (2), à l'analyse une faible proportion d'oxyde de carbone. Comme ce gaz augmente notablement dans le sang des animaux anesthésiés par le chloroforme, on ne pourrait pas, même en l'acceptant pour le sang normal, étendre l'hypothèse de M. de Saint-Martin jusqu'à expliquer ces augmentations par l'influence de l'acide acétique sur le sang. Ce serait supposer, en effet, que cette influence est fonction directe de l'anesthésie.

Les chiffres donnés par M. de Saint-Martin et ceux qui résultent des nouvelles expériences des auteurs, confirment les conclusions d'abord obtenues, par eux, avec le grisoumètre, à savoir que le chloroforme se décompose, dans l'économie, en donnant de l'oxyde de carbone.

Emploi de l'acétone comme dissolvant; par M.E.-T.HAHN(3). — L'emploi de l'acétone, substitué à celui de l'alcool, comme dissolvant, pour l'extraction des résines de jalap, de podophylle, de scamonée, a donné à l'auteur un rendement bien supérieur. C'est ainsi que la poudre de jalap commerciale épuisée par de l'alcool donne seulement 6,5 p. 100 de résine, alors que par l'acétone le rendement est de 7,5 p. 100. Pour la poudre de podophylle, l'alcool extrait 4 p. 100 de résine et l'acétone 4,5 p. 100. Pour la scamonée, par le traitement à l'alcool bouillant, on retire 60 p. 100 de produit et, par l'acétone, 63 p. 100.

Il n'existe aucune différence de composition dans les produits, provenant d'une même drogue, extraits par les

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc. CXXVI, 758, 7 mars 1898.

<sup>(2)</sup> Journ. de Ph. et Ch., numéro précédent, 292. M. de Saint-Martin.

<sup>(3)</sup> Pharm. Journ., [4], t. VI, p. 67, 1898; d'après Amer. journ. pharm., t. XX, p. 21.

deux dissolvants, ce qui semble bien démontré par le fait qu'ils sont également solubles dans l'alcool et dans l'acétone.

E. GÉRARD.

Détermination de la glycérine dans les vins sucrés; par M. G. Fabris (1). — Le vin mélangé de chaux ne doit pas être évaporé trop à sec (seulement jusqu'à consistance semi-liquide); le résidu insoluble dans l'alcool doit être bien lavé à l'alcool, 200∞ suffisent; la distillation de l'alcool doit être effectuée avec précaution; si la quantité de glycérine atteint plus de 0,5 p. 100, il faut refaire l'opération sur une plus petite quantité de vin.

Dosage du sucre et de l'acide phénique dans les savons; par M. Hurst (2). — Dosage du sucre. — Pour doser le sucre (savons de toilette), on pèse 5<sup>gr</sup> de savon, que l'on dissout dans l'eau, on décompose par un léger excès d'HCl. Les acides sont filtrés et lavés avec un peu d'eau chaude, les eaux de lavage étant ajoutées au filtrat. On fait bouillir ce dernier 5 à 10 minutes et on titre par la solution cupropotassique.

Dosage de l'acide phénique. — On dissout 5¢ de savon dans l'eau et on rend alcalin par la soude caustique, puis on agite avec de l'éther dans un entonnoir à séparation. On laisse reposer, on fait écouler le liquide aqueux et on ajoute du chlorure de sodium afin d'éliminer le savon, on filtre et on lave à l'eau salée. On complète le filtrat et les eaux de lavage à un litre. On prélève 500c; on rend légèrement acide par SO'H² dilué, et un peu d'eau bromée est ajoutée, jusqu'à apparition d'une faible coloration jaune. La quantité ajoutée est notée.

On titre ensuite l'eau bromée de la manière suivante : 5<sup>gr</sup> de bon savon sont dissous avec 0,5 d'acide phénique, et cet échantillon est traité comme le premier. La quan-

<sup>(1)</sup> Ann. del. lab. delle Gabelle Roma; mai 1897.

<sup>(2)</sup> Oil and Colourman's, Journ., 1897, p. 1997; d'après Ann. de chim. analyt., févr. 1898.

tité d'eau bromée ajoutée correspond donc à 0,5 d'acide phénique, ce qui permet de calculer ce dernier dans l'échantillon à analyser.

Fabrication de l'huile d'acétone, en particulier de la méthyléthylcétone, au moyen des eaux de désuintage des laines; par MM. A. et P. Buisine (1). — Pour obtenir l'huile d'acétone au moyen des eaux de désuintage des laines, on prend les acides gras volatils, isolés de ces eaux comme nous l'avons indiqué (2); on les sature par la chaux et l'on évapore la solution à siccité. Les sels de chaux parfaitement secs sont ensuite soumis à la distillation sèche.

Le matériel à employer pour sécher et distiller les sels de chaux est tout à fait analogue à celui qui est usité dans la fabrication de l'acétone.

On obtient ainsi de 45 à 50 p. 100 du poids des sels de chaux d'un liquide légèrement coloré, ayant une odeur particulière pénétrante et très persistante, une saveur âcre et brûlante.

Sa densité est 0,838. Il est soluble en grande partie dans l'eau, qui en dissout 80 p. 100 environ. Il est soluble en toute proportion dans l'accool et l'éther.

Une première rectification de ce liquide a fourni les résultats suivants :

| De     | 56°   | à  | 75°, | il passe. |  |  | 18  | p. 10 |
|--------|-------|----|------|-----------|--|--|-----|-------|
| De     | 75°   | à  | 85°  |           |  |  | 59  | _     |
| De     | 85°   | à  | 100° | _         |  |  | 5   |       |
| De     | 100°  | à  | 150° |           |  |  | 8   | _     |
| De     | 150°  | à  | 200° |           |  |  | 5   | _     |
| Au-des | sus ( | de | 200° |           |  |  | 5   |       |
|        |       |    |      |           |  |  |     |       |
|        |       |    |      |           |  |  | 100 |       |

Par des rectifications répétées, on a pu séparer du mélange plus de 60 p. 100 de méthyléthylcétone. La proportion élevée de la méthyléthylcétone, contenue dans cette huile d'acétone, tient à ce que le mélange des acides gras volatils des eaux de désuintage des laines est riche en acide propionique.

Cette source d'huile d'acétone, et en particulier de mythyléthylcétone, est extrêmement abondante et son exploitation serait très économique. Le rendement en

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 351, 24 janv. 1898.

<sup>(2)</sup> Journ. de Pharm. et de Ch. [6], VII, 137, 1er févr. 1898.

huile d'acétone est de 15<sup>th</sup> environ par mètre cube d'eau de désuintage à 11° Baumé. On pourrait obtenir, par le traitement de la totalité des eaux de désuintage produites actuellement dans les villes de Roubaix et de Tourcoing, environ 10.000<sup>kg</sup> d'huile d'acétone par jour.

L'huile d'acétone, jusqu'ici sans application, commence maintenant à être utilisée, notamment pour la dénaturation de l'alcool.

Ce produit était rare et difficile à obtenir. La fabrication de l'acétone ne donne, en effet, qu'un faible rendement en huile d'acétone, 10 pour 100 de l'acétone brute, dit-on, et le procédé d'obtention par l'oxydation des fusels, qui fourniraient de 20 à 25 pour 100 d'huile d'acétone, est extrêmement laborieux. Par suite, l'emploi de ce produit n'a pas pu se généraliser.

Nos lecteurs ont été, plusieurs fois, mis au courant de la question de la dénaturation de l'alcool. Ils savent que les fabricants français de produits à base d'alcool payaient 37 fr. 50 de droits de dénaturation et que le prix de l'alcool est notamment accru par le valeur considérable du dénaturant qui renferme 15 p. 100 d'alcool méthylique, ce qui revient à dire que nos nationaux sont dans un état d'infériorité tel, vis-à-vis des étrangers, qu'il équivaut à une véritable prohibition de la production de beaucoup de composés organiques, industriels et pharmaceutiques.

L'Administration est entrée dans la voie des concessions, au double point de la taxe de dénaturation que M. le Ministre des finances a abaissée à 3 francs, et du prix du dénaturant qui a été diminué parce que, sur la proposition d'une commission, la proportion d'alcool mèthylique a été ramenée à 10 p. 100, laquelle pourra être réduite encore : ce qui serait à désirer parce qu'elle accroît notablement la valeur de l'alcool.

Il est d'autant plus nécessaire de diminuer la valeur de l'alcool que la distillerie française est dans un état de crise continuel par suite de la superproduction qui en abaisse la valeur, état qui exige que l'on trouve à l'alcool des débouchés industriels en même temps qu'il est de notre devoir de lutter contre l'alcoolisme en diminuant la consommation de bouche des produits alcooliques.

Il y a lieu de penser qu'on est sur une bonne piste, qui consiste dans l'emploi de l'alcool pour l'éclairage et le chauffage. En Allemagne on commence à s'en servir couramment dans des lampes spéciales.

Ce serait un débouché considérable pour toutes les industries qui arrivent finalement à la production de l'alcool, et le tribut que nous payons à l'Amérique pour le pétrole n'irait plus en croissant et, au contraire, diminuerait.

Mais, dans le cas où ce problème serait résolu industriellement, il ne deviendrait applicable que si l'on pouvait se procurer cet alcool à peu près exempt de droits; or, la lutte contre l'alcoolisme et l'intérêt du Trésor exigent qu'il ne soit pas détourné pour la boisson et d'autres usages. Il y a là une très grosse difficulté à l'étude de laquelle il n'est que temps de se mettre.

Parmi les dénaturants, il en est un qui paraît réunir toutes les conditions désirables, c'est la méthyléthylcétone que M. le D' Lang, chimiste en chef de la régie fédérale des alcools à Berne, fait entrer comme le principal élément du dénaturant suisse. Il présente sensiblement le point d'ébullition de l'alcool, ce qui ne permet pas de l'en séparer par la distillation. Son odeur n'est pas assez désagréable pour empêcher d'employer l'alcool, ainsi dénaturé, de servir aux usages domestiques, mais sa saveur tenace communique à l'alcool dilué un goût insupportable.

Si — ce qui paraît vraisemblable — le procédé Buisine fournit un procédé pratique et économique de fabriquer la méthyléthylcétone, la question de la dénaturation de l'alcool à bon marché et avec sécurité n'est pas éloignée d'une solution avantageuse.

A. R.

### BIBLIOGRAPHIE

Docteur E. Barral, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lyon. — Résumé et tableaux d'analyse qualitative minérale (1).

Des poudres alimentaires et de l'alimentation des enfants du premier âge; par M. Cyrille Vallée, préparateur de chimie organique à la Faculté de médecine de Lille (2).

Notre confrère, M. Bocquillon-Limousin vient de publier deux brochures intéressantes (3).

La première intitulée: Eaux minérales et climatologie, comprend l'étude des eaux minérales de nos colonies — Algérie, Réunion, Martinique, Guadeloupe, Nouvelle-Calédonie — avec la composition chimique de ces eaux, dont un certain nombre ont été analysées par M. Bocquillon.

La deuxième est une histoire détaillée des recherches, publiées jusqu'à ce jour, sur le Condurango de l'Équateur: examen botanique, anatomique, physiologique; étude chimique, action thérapeutique; diverses formes pharmaceutiques sous lesquelles on l'emploie.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, 7 mars 1898. — A. Ditte: Action du sulfate de chaux sur le chlorure, le bromure, l'iodure de potassium, le chlorure de sodium. — P. Janet: Température des lampes à incandescence. — Ch. Ed. Guillaume: Aciers au nickel. — E. Dumont: Propriétés magnétiques de ces aciers. — Gin et Leleux: Dissociation des carbures de barium et de manganèse. — E. Blaise: Préparation et éthérifi-

<sup>(1)</sup> G. Carré et G. Naud, éditeurs, rue Racine, 3, 1898.

<sup>(2)</sup> Thèse de pharmacie de la Faculté de Lille. Le Bigot frères, rue Nicolais Leblanc, Lille.

<sup>(3)</sup> Imprimerie Regnault, Paris.

cation de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique. — G. Bouchardat et J. Lafont: Isobornéols de synthèse, leur identité avec les alcools fénosiques. — Ch. Lepierre: Mucine produite par un bacille fluorescent pathogène. — G. Bertrand: Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents.

14 mars. — A. Colson: Sur les causes du déplacement réciproque des deux acides. — Ch. Zettel: Nouveau siliciure de chrome, Si Cr3. — G. Urbain: Fractionnement des terres yttriques. — Œschner de Coninck: Sur deux modes de décomposition de quelques éthers sulfocyaniques. — F. Bodroux: Éthers oxydes du B-naphtol. — J. Hausser: Stérilisation des liquides par filtration à travers la terre d'infusoires, calcinée au dessous de son point de fusion. — G. Bertrand: Produit d'oxydation de la glycérine par la bactérie du sorbose; cette bactérie agit sur la glycérine comme sur la sorbite et la mannite: elle lui enlève deux atomes d'hydrogène et la transforme en un véritable sucre cétonique en C<sup>5</sup>, la dioxycétone.

Apotheker-Zeitung, XII, septembre à décembre 1897. — Van Ledden Hulsebosch: Examen microscopique des excréments. — C. Schaerges: Étude du chloroforme anesthésique. — C. Hartwich: Gomme d'Angra pequena. — J. Gadamer: Sur l'emploi de l'oxyde de zinc dans la préparation de l'acide lactique. — D' Stähli: Recherche sur la sursaturation. — F. Miehle: Sur la préparation de sirops stériles. — L. Spiegel: Sur l'yohimbine. — F. Miehle: Essai du sulfate de cocaîne. — A. Roderfeld: Préparation des suppositoires et bougies. — H. Kunz-Krause: Sur la chimie des tannins. — K. Dielerich: Contribution à l'essai rationnel des baumes, résines et gommes-résines. — P. Madsen: Dosage de la digitoxine dans les feuilles de digitale de Norvège. — G. Cohn: Emploi de l'hexaméthylènetétramine. — M. Bottler: Action des alcalis sur les copals africains.

Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, XXXVI, septembre à décembre 1897. — M. Frischmuth: Sur l'extrait de son de blé. — E. Lemport: Sur la peptone des amandes douces. — Ad. Javorovsky: Sur la question de l'emploi du phénol comme réactif du cuivre. — A. Lidow: Sur la proportion d'azote contenu dans la lanoline. — M. Frischmuth: Recherches sur la gomme de la gomme ammoniaque. — Ad. Javorovsky: Falsification de la rhubarbe avec du curcuma; sur une nouvelle réaction de la santonine. — N. Orloff: Présence de la bétaine dans la racine de guimauve. — Ad. Javorovsky: Recherche du cobalt en présence du nickel. — M. Bialobrozeski: Malate de fer. — N. Orlof: Sur un principe azoté des bourgeons de pin.

STATE OF THE PERSON NAMED IN POST OF THE PERSON NAMED IN PASS OF THE PERSON NAMED IN P

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

L'enseignement de la pharmacie au Jardin des Apothicaires.

I

Aux temps de la Corporation et du Collège. — Enseignement dans l'officine. — Chaires établies à l'École gratuite. — Professeurs : Trusson, Morelot, Nachet.

Pendant que l'enseignement de la botanique et de l'histoire naturelle pharmaceutique trouvait des matériaux d'étude dans les plantes du Jardin des Apothicaires et les drogues du cabinet de matière médicale, pendant que celui de la chimie tâchait, à travers bien des obstacles et des fortunes diverses, de s'établir dans l'amphithéâtre de la rue de l'Arbalète, les officines des apothicaires offraient aux élèves toutes les ressources de l'art pharmaceutique.

Les patrons initiaient leurs apprentis aux connaissances nécessaires à l'exercice de la profession : ils le faisaient avec une conscience scrupuleuse, dont les traditions tendent malheureusement à se perdre, et cette sérieuse éducation technique, où la théorie se liait intimement à la pratique, rendait à peu près inutile, il faut bien l'avouer, un enseignement public de la pharmacie proprement dite. Aussi ne trouvons-nous, dans l'histoire de la corporation, aucune trace, aucune tentative même d'un cours de pharmacie. L'enseignement officiel n'existait qu'à la Faculté de médecine : il y était fait, au point de vue théorique, par le professeur en titre de la Faculté, appuyé par les démonstrations des apothicaires qu'y déléguait la corporation; mais il était destiné aux candidats en médecine, et non aux aspirants à la maîtrise pharmaceutique. Pour ces derniers, tout se passait dans le laboratoire du pharmacien.

Des ouvrages remarquables pour l'époque servaient de direction aux maîtres apothicaires dans leur mission éducatrice. Des pharmcopées très importantes, signées de noms célèbres, se succédaient assez régulièrement, reflétant fidèlement les progrès successifs de la pharmacie, depuis les anciens antidotaires de Nicolas et de Mésué jusqu'aux traités de pharmacie du commencement de ce siècle (1).

Cet état de choses dura fort longtemps, même après la fondation du Collège et l'établissement de démonstrateurs officiels. La botanique, l'histoire naturelle, la chimie, eurent des cours publics et réguliers confiés à des maîtres spéciaux : l'enseignement de la pharmacie ne franchit pas encore le seuil de l'officine; il y resta enfermé, sous la direction du patron.

Ces vieux errements continuèrent jusqu'en 1796, jusqu'à la fondation de la Société libre des pharmaciens de la Seine et de son École gratuite. Alors, pour la première fois, à côté des professeurs titulaires et adjoints des autres sciences, furent désignés des professeurs de pharmacie: Trusson et Morelot, titulaires, avec Nachet pour adjoint (2).

<sup>(1)</sup> Au XVII<sup>o</sup> siècle, le Dispensarium de Lespleigney; l'Enchirid ou Manipol des Micropoles de Michel Dusseau; la Paraphrase sur la Pharmacopée de Bauderon, en usage pendant tout le XVII<sup>o</sup> siècle; au XVII<sup>o</sup> siècle, la Pharmacopée raisonnée de Schröder; la Ph. Royale de Charas; la Pharmacopée universelle de Lemery, restée en usage pendant tout le XVIII<sup>o</sup> siècle; au XVIII<sup>o</sup> siècle, la Pharmacie de Baumé, et tout à fait à la fin, le Manuel du pharmacien de Demachy.

<sup>(2)</sup> Ce jourd'hui 25 vendémiaire an V de la République (16 octobre 1796), l'assemblée générale convoquée par lettre en la manière ordinaire en exécution du règlement pour la nomination des professeurs. La séance s'est ouverte par le Directeur, qui a dit qu'il était question, en vertu de l'article 19 du règlement, de procéder à la nomination des professeurs; aussitôt, le scrutin ayant été ouvert, on a procédé à la nomination de deux professeurs pour la chimie par bulletin de deux noms; les suffrages se sont réunis en faveur des citoyens Vauquelin et Bouillon-Lagrange, qui à l'instant ont été proclamés par le Directeur, professeurs de chymie de l'École gratuite de pharmacie; de suite on a passé à un second scrutin pour la nomination d'un professeur adjoint; le résultat du scrutin a été en faveur du citoyen Bouriat

Trusson (1) était, à cette époque, un des maîtres apothicaires en renom. La Société libre l'avait nommé son directeur : elle se rappelait que, dans des circonstances difficiles, il avait défendu, à la barre de la Convention, l'existence du jardin et des bâtiments du Collège. Il avait publié divers travaux, et, chose importante à cette époque (en 1793), obtenu du salpêtre en décomposant, au moyen des cendres de bois, le nitrate de chaux retiré par le lessivage des gravois et des terres salpêtrées. Ses biographes vantent l'étendue de ses connaissances. la sûreté de son jugement, la facilité de son élocution (2).

Il fit à plusieurs reprises la démonstration publique de la préparation de la thériaque et aussi de l'eau de mélisse des Carmes. Mais nous ne savons pas grand'chose sur son enseignement. Il est probable qu'il s'occupa principalement d'administration pendant que Morelot et surtout Nachet (3) se chargeaient des leçons aux élèves.

En qualité de directeur, Trusson présida la séance publique, pour l'ouverture des cours, le 28 ventôse an V (18 mars 1797). Il y annonça l'ouverture de quatre cours publics et gratuits, dont le premier de pharmacie.

qui, de même, a été proclamé par le Directeur. La nomination des professeurs de pharmacie a suivi et le mode désigné cy-contre a été suivi; le scrutin a été en faveur des citoyens Trusson et Morelot, qui, de suite, ont été proclamés professeurs de pharmacie. On a passé ensuite à la nomination d'un professeur adjoint et le citoyen Nachet ayant été admis par scrutin, le Directeur la proclamé. (Délibér. du Collège de pharmacie, N° 44 des Archives, p. 176.)

<sup>(1)</sup> Trusson (Jean-Nicolas), né à Euville, près Commercy en 1745, maître n 1781, prévot du Collège en 1793, directeur de la Société libre en 1796, professeur de pharmacie à la même époque, directeur adjoint de l'École spéciale en 1803, mort en 1811. — Portrait à l'École.

<sup>(2)</sup> Voiren particulier, Cap. in Journ. de Ph. et de Ch. [3], IV, p. 56, 1843.

<sup>(5)</sup> Nachet (Louis-Isidore), né à Laon en 1757, maître en 1787, prévôt du Collège en 1799 et 1800, professeur de la Société libre en 1796, de l'École spéciale en 1804, mort en 1832. — Portrait à l'École.

et voici les termes dans lesquels il en donna le programme:

« Le cours de pharmacie commencera dans les premiers jours de germinal. Le développement des principes et la description des vaisseaux et ustensiles nécessaires à une pharmacie, feront l'objet des premières séances. On exposera les substances qui devront entrer dans les compositions pharmaceutiques, après l'histoire naturelle de chacune d'elles. On indiquera le choix qu'on doit en faire pour servir aux usages de la pharmacie. On exécutera sous les veux des élèves les diverses préparations et compositions employées à l'usage des malades. On enseignera les procédés qu'on doit suivre pour la conservation des médicaments, en indiquant, à l'égard de ceux qui ne se conservent pas longtemps, l'époque à laquelle on doit les renouveler. On expliquera enfin par des exemples les principes qui établissent l'ordre qu'il faut observer dans les formules ou prescriptions, en ayant soin de faire remarquer les inconvénients qui pourraient résulter du mélange de diverses substances, dont la combinaison fournirait de nouveaux composés tout différents de celui qu'on se propose d'obtenir. »

Dans la même séance, Nachet lut un discours sur le mode du cours de pharmacie proprement dite, sur la nécessité d'en démontrer exactement tous les procédés opératoires aux élèves et sur les avantages que ceux-ci doivent retirer d'un pareil cours, qui ne leur a encore été présenté sous cette forme dans aucun établissement (1).

A côté du cours théorique, l'École avait conçu le louable mais difficile dessein de créer un laboratoire, dans lequel les préparations seraient exécutées en grand par les professeurs, conjointement avec les membres de la société, et cela dans le but « de compléter l'instruc-

<sup>(1)</sup> Voir la séance en question dans le Registre des délibérations du Collège, p. 180, verso, et dans le Journ. de la Société des Pharmaciens de Paris, n° 1, pages 1 et 3.

tion des élèves et porter au plus haut degré de perfection les cours de l'École. » Les produits dévaient être vendus pour l'usage de la médecine. « Ainsi, les médecins, ceux surtout des petites communes de la République, devaient être assurés d'obtenir l'avantage, inappréciable pour les malades, de n'employer que des médicaments sûrs et uniformes, surtout à l'égard de ceux qui jouissent, à la plus petite dose, d'une grande activité sur nos organes » (1).

Cette conception, trop grandiose, ne put point aboutir, et les élèves durent recourir, comme par le passé, pour leur éducation théorique, à l'officine de leurs patrons. Ils durent également y retourner pour leurs études spéciales de pharmacie. Le cours qu'avait établi la Société ne fut pas de longue durée : les temps étaient fort durs; il fallait faire des économies; le 9 germinal an VI (29 mars 1798), le directeur proposa de ne faire qu'un cours de chimie pharmaceutique au lieu d'un cours particulier de pharmacie (2), et l'assemblée générale adopta cette résolution. Ce ne fut, en réalité, qu'à partir de l'an XII que les leçons de pharmacie se firent régulièrement à la rue de l'Arbalète.

#### H

Aux temps de l'Ecole. — Chaires établies à l'école. — A.-L Brongniart. —
Nachet et Bouriat. — Lecanu et Chevalier — Séparation de la pharmacie
chimique et de la pharmacie galénique. — Baudrimont. — Bourgoin.

Par arrêté du premier consul, du 15 vendémiaire an XII (8 octobre 1803), qui organisa l'enseignement à l'École

<sup>(1)</sup> Voir note 1, p. 359.

<sup>(2)</sup> Ce jourd'huy 24 ventôse an VI de la République (14 mars 1758),... le Directeur a proposé et soumis à la délibération d'engager les professeurs de présenter un plan d'organisation des cours tant sur les moyens de les faire avec plus d'économie et d'en abréger le temps qui, s'étant prolongé l'année dernière l'espace de cinq mois sont trop honneureux pour les élèves et le Collège, qu'il était urgent que les professeurs voulussent entrer dans ces considérations.

Il a été arrêté que les professeurs se concerteraient pour donner un tra-

spéciale de pharmacie de Paris, Brongniart était nommé professeur titulaire de pharmacie, avec Bouriat pour adjoint.

Brongniart (Antoine-Louis) était l'ancien professeur de chimie du Collége qui, en 1780, avait abandonné l'enseignement de la rue de l'Arbalète pour passer au Jardin des Plantes. Il revint à l'École pour bien peu de temps; il mourut, en effet, quelques mois après sa nomination.

Le 10 ventôse an XII (29 février 1804), pour le remplacer, l'École présenta Nachet, à l'unanimité des voix. Ce n'était pas un étranger pour les professeurs : il avait été adjoint à l'École gratuite : il se retrouva comme auparavant, à côté de Bouriat, et pendant vingt-neuf ans, ils représentèrent à eux deux l'enseignement pharmaceutique.

Le rôle actif appartint, pendant cette longue période, à Nachet, que son titre désignait d'ailleurs à la première place.

D'après toutes les traditions qui nous sont parvenues, Nachet était un pharmacien de grande valeur. Venu de Laon à Paris, il avait été l'élève de Tassart, et lui avait succédé dans son officine, qu'il avait abandonnée pour se donner à la préparation des produits chimiques. Il a peu écrit — un certain nombre de bons articles dans le Grand Dictionnaire des sciences médicales, le résultat de quel-

vail qui corresponde à l'économie du Collège et à la facilité des élèves sans rien négliger de l'instruction.

Ce jourd'huy 5 germinal an VI (25 mars 1798), le Comilé assemblé le citoyen Morelot a fait un rapport au nom des professeurs sur l'ordre à suivre dans les cours pour la présents année.

Après une légère discussion, il a été arrêté de proposer à l'assemblée du 9 prochain, de réunir la chimie et la pharmacio, de donner à ce cours le titre de Chimie pharmaceutique et qu'on joindra à celluy d'histoire naturelle le mot matière médicale........

Ce jourd'huy 9 germinal an VI (29 mars 1798), le Directeur a ensuite proposé de ne faire qu'un cours de chimie pharmaceutique au lieu d'un cours particulier de pharmacie. L'assemblée adhère à ce changement,... ainsy qu'à la nouvelle dénomination de celuy d'histoire naturelle médicale et pharmaceutique (Livre des Délibérat. du Collège, N° 44 des Archives, p. 311).

ques analyses de produits médicamenteux, — mais il exerçait une grande et heureuse influence sur les nombreux élèves qui suivaient ses leçons; la plupart des pharmaciens des trente premières années du siècle ont été formés par lui. Son excellente physionomie, pleine de bonté et de modestie, telle qu'elle nous apparaît sur son portrait de notre salle des Actes, répond bien au fond de son caractère et explique la sympathie qu'avaient pour lui ses élèves et ses collègues (1).

Nous n'avons pas le programme du cours de Nachet. et il n'a publié aucun ouvrage qui résume son enseignement, mais nous pouvons nous en faire une idée par la nature des questions posées chaque année aux élèves concourant pour les prix de pharmacie. Elles roulent généralement sur la définition des diverses formes pharmaceutiques, - électuaires, sirops, conserves, pastilles. emplâtres, etc., etc., - sur la préparation détaillée de certains médicaments officinaux. — sirop antiscorbutique, électuaire catholicon double, emplâtre diapalme, etc. — C'est surtout de la pharmacie galénique. Cependant, Nachet faisait aussi de la pharmacie chimique; il paraît même avoir cédé parfois à l'entraînement, contre lequel ont quelque peine à se défendre bien des professeurs de pharmacie : celui d'étendre leur enseignement au-delà de ses limites naturelles et d'empieter plus ou moins sur le programme de leurs collègues. et surtout des professeurs de chimie. Cela résulte bien évidemment du passage suivant des délibérations de l'École : « M. Nachet présente le programme de son cours et de suite, après lecture faite, la discussion s'établit sur l'ensemble de son enseignement : il résulte de cette discussion que le cours de pharmacie de M. Nachet ne paraît pas assez spécial; que le professeur y traite un grand nombre de points dont la connaissance est, il est vrai, indispensable pour la pharmacie, mais que ces

<sup>(1)</sup> Voir notice nécrologique sur M. Nachet in Journ. de Pharm. et des Sciences accessoire, t. XVIII, p. 588, année 1832.

points rentrent dans l'enseignement du professeur de chimie, d'histoire naturelle et de botanique, que, pour éviter des redites, il est surtout nécessaire que les professeurs de chimie et de pharmacie s'entendent entre eux, qu'il faut, dans une école de pharmacie, un cours spécial de pharmacie très étendu et riche de faits pharmaceutiques et appuyé de nombreux exemples de manipulations. M. Nachet, s'empressant de se rendre aux observations qui lui sont faites, s'engage à présenter. dans huit jours. un programme de leçons conçu dans cet esprit » (1). On voit avec quelle bonne grâce Nachet accepte les observations de ses collègues, tous plus jeunes que lui.

Il n'est pas douteux que presque tout le poids de l'enseignement ne retombât sur Nachet. Son adjoint Bouriat (2) ne jouait qu'un rôle fort secondaire. C'était cependant un homme de valeur. Après de bonnes études faites à Poitiers, il était venu à Paris et s'était fait le disciple et l'ami de Vauquelin. Il avait participé avec les hommes les plus distingués de cette époque : Parmentier, Chaptal, de Candolle, Berthollet, etc., à la fondation de la Société d'encouragement, qui fut si importante pour le pays au moment du blocus continental, et il avait publié de nombreux rapports dans ses bulletins. Il était membre de l'Académie de médecine depuis sa création. Mais à la rue de l'Arbalète, nous ne trouvons pas trace de son activité. Ce n'est qu'en 1831 (3) qu'il demande à faire une partie du cours de pharmacie. L'assemblée nomme une commission pour répondre à cet objet. Puis. quand la commission a déterminé la part qui peut lui revenir, il hésite à s'en charger, et c'est finalemen Nachet qui prend sur lui cette besogne (4). On soupconne.

<sup>(1)</sup> Livre des Délibérat. de l'École. — Séance du 7 janvier 1831.

<sup>(2)</sup> Bouriat (Denis-Placide), né à Poitiers, en 1764, pharmacien en 1795, professeur à l'École libre en 1796, à l'École spéciale en 1803, reliré en 1832, mort en 1853. — Buste à l'Académie de médecine.

<sup>(3)</sup> Livre des Délibér. de l'École. — Séance du 29 janvier 1831.

<sup>(4)</sup> Ibid. Séances du 10 mars et du 28 mai 1831.

dans toute cette période, comme un mécontentement latent, qui finit par la demande faite à l'École par Bouriat, en 1832, d'être remplacé dans son titre et ses fonctions. L'École, tout en témoignant tous ses regrets de perdre un si ancien et si bon collègue, se rend aux raisons qu'il allègue et accepte sa démission (1). Elle décide en même temps que sept jours, après elle procédera à la présentation d'un candidat à la chaire vacante. En effet, le 24 mars 1832 (2), M. O. Henry est proposé au ministre du commerce, et le 21 juillet suivant, le directeur donne lecture à l'assemblée d'une lettre ministérielle qui nomme Lecanu (3) à la place du professeur adjoint de pharmacie. L'adjoint devait devenir bien vite titulaire. Nachet mourait en effet quelques mois après et Lecanu, présenté à l'unanimité par l'École en octobre 1832, était nommé à sa place, laissant son titre à Eugène Soubeiran (4). (A suivre).

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 9 mars 1898. — M. Gallois lit, en son nom et au nom de M. Bonnel, une note sur l'Emploi de l'eau oxygénée comme moyen de traitement des vomissements incoercibles de la grossesse et de la tuberculose. Prescrite depuis trois ans dans ces cas particuliers (car elle ne réussit pas lorsqu'il existe des troubles gastriques), elle n'a donné que de très rares insuccès. On l'emploie coupée dans la proportion d'une cuillerée à soupe pour un litre d'eau qu'on mêle à du vin ou du lait. Il faut éviter de mettre l'eau oxygénée en contact avec des cuillers d'argent. On

<sup>(1)</sup> Livre des Délibér. de l'École. — Séance du 17 mars 1832.

<sup>(2)</sup> Ibid. Séance du 21 octobre 1832.

<sup>(3)</sup> Le Canu (Louis-Réné), né à Paris en 1800, pharmacien en 1826, professeur adjoint de pharmacie en 1832, titulaire en 1833, membre de l'Académie de médecine en 1838, mort en 1871. Portrait à l'École.

<sup>(4)</sup> Ibid. Séance du 5 janvier 1833.

doit quelquesois poursuivre le traitement pendant deux ou trois semaines pour empêcher les vomissements de réapparaître.

On serait tenté de rapprocher le mode d'action de l'eau oxygénée de celui de la potion de Rivière et d'admettre que c'est par suite du dégagement de gaz dans l'estomac que les vomissements s'arrêtent. Mais ce dégagement d'oxygène ne semble pas provoquer un effet mécanique suffisant. De plus, cette eau n'agit souvent qu'au bout de deux ou trois jours.

Peut-être y a-t-il lieu d'admettre une action antitoxique qui neutraliserait quelque ptomaine, l'eau oxygénée étant un produit éminemment antiseptique.

- M. Patein demande si M. Gallois n'a pas observé des phénomènes d'amaigrissement chez les obèses soumises au traitement par l'eau oxygénée.
- M. Gallois répond que, parmi ses malades, une seule obèse a été soumise au traitement, qu'elle n'a d'ailleurs suivi que peu de jours.
- M. Mathieu attache une grande importance à la prédisposition névropathique dans la pathogénie des vomissements incoercibles de la grossesse, ce qui explique les succès qu'on obtient par la suggestion et l'insuccès possible de tous les modes de traitement connus.
- M. Blondel rappelle qu'il suffit parfois de supprimer le spasme utérin dont les vomissements sont la manifestation réflexe, et dans ce but de pratiquer des badigeonnages cocaïnés ou la dilatation du col de l'utérus.
- M. Créquy recommande, en cas de vomissement incoercibles, de supprimer toute alimentation par la bouche et d'administrer des lavements nutritifs.
- M. Bardet dépose une note de M. Renaut (de Lyon) sur les injections rénales d'arsenic. Cette méthode, préconisée en 1896 par M. Vinay, bien supérieure au mode d'administration par voie buccale, permet d'injecter dans le rectum, et cela à plusieurs reprises dans la même journée, 5 grammes d'une solution arsenicale ainsi formulée:

Si le malade a reçu trois injections rectales de 5<sup>cc</sup>, il a absorbé 1<sup>cc</sup> de liqueur de Fowler, soit 0<sup>cc</sup>,01 d'acide arsénieux, dose qu'aucun estomac ne supporterait au-delà de quelques jours. Ces injections peuvent être parfaitement tolérées pendant plusieurs semaines.

Cette médication d'épargne est indiquée dans tous les processus morbides où la désassimilation déperditive est nettement accusée et, en première ligne, dans la tuberculose, le diabète. la maladie de Basedow.

Dans la tuberculose, la méthode à suivre est la suivante : pendant cinq jours, matin et soir, on fait une injection de 5<sup>ce</sup> de la solution arsenicale. Pendant les cinq jours suivants on donne trois injections par jour, puis quatre pendant cinq jours encore. On interrompt pendant cinq jours et on reprend comme précédemment.

Parfois, il se produit un peu d'irritation rectale ou de diarrhée : il suffit alors d'ajouter à chaque injection une goutte de laudanum.

En même temps qu'on modifie ainsi la nutrition, on prescrit la suralimentation que supporte plus facilement un estomac qui n'est pas fatigué par les médicaments.

Dans la tuberculose au début, tous les symptômes finissent par disparaître. Dans la phtisie confirmée, l'action est très favorable sans être toutefois curative.

Dans le diabète, le taux du sucre diminue, les forces se relèvent.

Dans la maladie de Basedow enfin, l'arsenic agit comme antidéperditeur et sédatif du système nerveux.

M. Blondel, au nom de M. Laran, lit une note sur le Vanadium et ses composés. L'acide vanadique jouit de la propriété de pouvoir servir d'intermédiaire d'oxydation, propriété que M. Laran cherche à appliquer à l'hémoglobine. Il y a nécessité à employer dans l'expérimentation l'acide vanadique sous une forme bien déterminée, et non les sels de vanadium, en raison de leur instabilité.

M. Pouchet fait remarquer que les sels de manganèse ont une action absolument analogue à l'action des sels de vanadium, mais avec cette différence qu'ils ne sont pas toxiques et coûteux comme ces derniers.

Ferd. VIGIER.

## VARIÉTÉS

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Besançon. — M. Marceau, licencié ès sciences naturelles, est institué, pour une période de neuf ans, suppléant de la chaire d'histoire naturelle.

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Caen. — M. Frémont, docteur en médecine, pharmacien de première classe, licencié ès sciences physiques, est chargé, pour trois ans, des fonctions de suppléant de la chaire de pharmacie et matière médicale en remplacement de M. Gramond, démissionnaire.

M. Chevrel, docteur ès sciences naturelles, est chargé d'un cours d'histoire naturelle en remplacement de M. Pihier, démissionnaire.

#### FORMULAIRE

# Gelées à l'agar-agar dans la thérapeutique dermatologique en particulier.

| Eau           |    |  |  |  |  |  |  |  |   | 100 grammes. |
|---------------|----|--|--|--|--|--|--|--|---|--------------|
|               |    |  |  |  |  |  |  |  |   | 1 gramme.    |
| Sublimé       |    |  |  |  |  |  |  |  | 1 | ல் ∩ன 4∩     |
| Acide tartria | 1A |  |  |  |  |  |  |  | ĺ | aa o ,10     |

Prendre des fragments de cette gelée et les écraser sur les régions occupées par l'érysipèle. La gelée ainsi étalée en couche mince se sèche assez rapidement. Renouveler au besoin les applications plusieurs fois par jour.

L'application de la gelée donne une sensation de fraicheur permanente à la seau.

Ces gelées ne produisent pas des tiraillements et des fissures comme les gelées à la gélatine.

La gelée au sublimé s'emploie également pour lubrisser les sondes uréthrales. Le revêtement mucilagineux dont elles sont ainsi recouvertes est antiseptique et possède l'avantage de ne pas dissoudre la gomme ou le caoutehoue dont sont faites les sondes.

La gélose peut incorporer des matières pulvérulentes :

| Exemple | :  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |         |
|---------|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|---------|
| Eau .   |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 200 | grammes |
| Gélose  | ٠. |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2   | _       |

Des substances, comme l'acide picrique, ne paraissent pas aptes à former gelée avec l'agar-agar parce qu'elles le précipitent.

20

Les gelées à l'agar-agar répondent à un desideratum, celui de maintenir un médicament fixé sur la peau sans l'intervention d'aucun pansement encombrant ou incommode. Les diverses formules indiquées jusqu'ici sont en général assez complexes et sont relativement assez difficiles à retenir pour un médecin non spécialiste qui n'en fait pas un emploi journalier.

Une gelée s'obtient en ajoutant à de l'eau une proportion de 1 à 2 p. 100 de gélose.

Il est inutile de la chausser préalablement, ce qui est nécessaire avec les colles à base de gélatine. L'enduit, sormé par la gelée d'agar à la surface de la peau, a en outre cette propriété de résister assez énergiquement aux frottements et, par contre de s'enlever avec la plus grande facilité par un simple lavage.

## Solution claire de cocaine et de sublimé corrosif pour injections hypodermiques.

| Chlorhydrate de cocaine | 10 cent. c. |
|-------------------------|-------------|
| Bichlorure de mercure   | 20 —        |
| Chlorure sodique        | 75 —        |
| Glycérine               | 7 gr.       |
| Eau stérilisée          | 20 cent. c. |

Mettre un peu d'eau distillée dans deux tubes; dans l'un on dissout la cocaïne, dans l'autre les chlorures. Le contenu de ce dernier tube est chauffé à l'ébullition, puis versé dans la glycérine. Ajouter ensuite en un mince filet la solution de cocaïne, agiter constamment et parfaire les 20 ∞ avec de l'eau distillée bouillie.

#### RECTIFICATION

Au sujet du service pharmaceutique militaire à l'étranger par M. Leroy  $(n^{\circ}$  du 15 mars 1898) :

Russie. . . . . Temps de paix : Le cadre des pharmaciens militaires de l'armée active russe est de 233 et non de 130.

Le Gérant: GEORGES MASSON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la physiologie du gentianose; son dédoublement par les ferments solubles; par M. Em. Bourquelot.

Les faits que nous avons exposés, M. Nardin et moi, dans une note antérieure (1), montrent déjà qu'il y a beaucoup d'analogie, au point de vue chimique, entre le gentianose et le sucre de canne. Cette analogie se retrouve encore au point de vue physiologique.

Le sucre de canne forme, comme cela est bien connu, un aliment de réserve dans la racine de betterave. Durant la seconde période végétative de la betterave, période correspondant à la formation des graines, il est dédoublé en sucres assimilables (dextrose et lévulose) par un ferment soluble, l'invertine, et peut alors être utilisé par la plante. Un dédoublement analogue du gentianose doit se produire dans la gentiane, ainsi que l'établissent les expériences suivantes :

I. — De la racine fratche de Gentiana lutea est triturée avec du sable dans un mortier de porcelaine. Le mélange est lavé à l'alcool à 90° de façon à enlever toutes les substances solubles dans ce véhicule, puis séché à l'air. On fait d'autre part une solution de gentianose dans de l'eau thymolisée, on l'additionne d'un peu de produit desséché et on porte dans une étuve dont la température est réglée entre 30 et 35°.

Au bout de vingt-quatre heures, le liquide est essayé à la liqueur de Fehling, il ne réduit pas, donc il n'y a pas eu dédoublement du gentianose.

Cette expérience aurait du être complétée par un essai de la partie aérienne de la gentiane jaune sur le gentianose. Mais cette partie aérienne n'existant pas encore à l'époque où ces recherches ont été faites (6 février), j'ai pensé à me servir, dans le même but, d'une espèce de

<sup>(1)</sup> Sur la préparation du gentianose, Journ. de Pharm. et de Chim. [6], t. VII, p. 289, 1898 et Comptes rendus, 1898, p. 280.

gentiane plus précoce, le Gentiana acaulis, dont j'ai employé la plante entière, ainsi qu'il suit :

II. — Cette plante est d'abord traitée comme l'avait été la racine de gentiane jaune, puis quelques décigrammes de la poudre obtenue sont ajoutés à une solution aqueuse thymolisée de gentianose. L'expérience est du reste la répétition de celle décrite ci-dessus.

Cette fois on constate une réduction très nette de la liqueur de Fehling, preuve manifeste que le gentianose a été dédoublé (7 février).

Il paraissait vraisemblable que ce dédoublement était déterminé par un ferment soluble. Toutefois, pour lever toute incertitude à cet égard, un second essai a été fait en employant de la poudre de *Gentiana acaulis*, additionnée d'un peu d'eau et portée à 100°. Cette poudre a été sans action sur le gentianose.

Ainsi donc, il était démontré qu'il existe un ferment soluble possédant la propriété d'hydrolyser le gentianose. Restait à savoir si le ferment était un ferment spécifique ou s'il faisait partie de ceux que nous connaissons.

Pour étudier la question, il n'y avait qu'à essayer successivement l'action de chacun des ferments solubles hydrolysants des hydrates de carbone et des glucosides sur le gentianose : c'est ce qui a été fait dans les expériences suivantes.

I. — Ferments solubles de l'Aspergillus niger: On s'est servi dans cette expérience d'eau distillée ayant séjourné trois jours sous une culture mûre d'Aspergillus, chargé par conséquent des ferments solubles que secrète cette moisissure.

On met à l'étuve à 25-30°. Au bout de vingt-quatre heures, on essaie à la liqueur de Fehling et l'on trouve que 10° de cette liqueur sont réduits par 5°,6 de liquide, ce qui correspond à la formation de 0°,23 de sucre réducteur (exprimé au sucre interverti).

Le liquide d'aspergillus détermine donc une hydrolyse du gentianose qu'on peut regarder comme complète, que l'on considère ce sucre comme un triglucose ou même comme un polyglucose plus condensé: les différences accusées par le calcul rentrant dans des limites des erreurs d'expérience.

II. Émulsine. — On ajoute quelques centimètres cubes d'une solution d'émulsine très active à une solution thymolée de gentianose, et on abondonne le mélange à l'étuve à 25-30° pendant vingt-quatre heures. — Pas de réduction; donc l'émulsine n'agit pas sur le gentianose.

III. Salive et diastase. — Même résulats négatifs avec la salive et la diastase.

IV. Invertine. — La solution d'invertine est préparée avec de la levure traitée comme il suit : on triture au mortier 30<sup>gr</sup> de levure de fermentation basse avec 30<sup>gr</sup> de sable lavé et desséché; on délaie dans 100<sup>cc</sup> d'alcool à 95°, on jette sur un filtre et on fait sécher à 30-35°. Ce produit, traité par l'eau froide, donne une solution très active. Je me suis servi d'une solution obtenue en faisant macérer, pendant quelques heures, 2<sup>gr</sup> de poudre sèche dans 30<sup>cc</sup> d'eau thymolèe demi-saturée et fitrant.

Voici un de mes essais que j'ai fait porter simultanément, à titre de comparaison, sur le gentianose et sur le sucre de canne :

| A <sub>1</sub> Gentianose 0 <sup>or</sup> ,60 | A <sub>2</sub> Saccharose | Ogr,60 |
|---|---------------------------|--------|
| Macéré de levure 5∞                           | Macéré de levure          | 5ec    |
| Eau thymolée pour                             | Eau thymolée pour         |        |
| compléter 30ec                                | compléter                 | 30°°   |

Les mélanges sont abandonnés à la température du laboratoire qui est de 15°. Un premier examen a lieu au polarimètre sur une partie de chacun des deux liquides au bout de vingt-quatre heures; il donne avec le tube de 2 décimètres les résultats suivants (température de l'observation, 13 à 15°):

|            | Pour le  | genuanose.   |     | • | • | • | • | ٠ | • | ٠ | • | $\alpha = -20$ |
|------------|----------|--------------|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|----------------|
|            |          | saccharose   |     | • | • | • | • | • | • | • | • | $\alpha = -52$ |
| Au bout de | trois jo | urs, on trou | ıve | : |   |   |   |   |   |   |   |                |

Dama la mantiamanno

Pour le gentianose. . . . . . . . .  $\alpha = -1^{\circ}$ - saccharose. . . . . . . .  $\alpha = -52'$ 

On voit par là: 1° que l'invertine agit de la même façon sur le gentianose et sur le sucre de canne, c'est-à-dire en produisant une interversion de la rotation primitive, rotation qui passe à gauche; 2° que l'action du ferment est moins rapide sur le premier sucre que sur le second et 3° que la rotation gauche à laquelle on aboutit finalement (a ne change plus après le troisième jour), est un peu plus forte pour le gentianose que pour le saccharose.

Au surplus, l'examen à la liqueur de Fehling montre que si l'hydrolyse du sucre de canne est complète, elle n'atteint qu'une partie du produit pour le gentianose.

En effet, au moment où l'action du ferment est arrêtée, c'est-à-dire à la fin du troisième jour, on constate que 10<sup>cc</sup> de liqueur cuivrique sont réduits par 3<sup>cc</sup>,2 à 3<sup>cc</sup>,3 de la solution A<sub>1</sub>, ce qui correspond à la formation d'environ 0<sup>cc</sup>,46 de sucre réducteur pour 0<sup>cc</sup>,60 de gentianose employé. Au contraire, avec la solution A<sub>1</sub> (saccharose), 2<sup>cc</sup>,4 suffisent, ce qui indique qu'il s'est formé environ 0<sup>cc</sup>,62 de sucre réducteur.

V. Dans une dernière expérience, on a fait agir la poudre de *Gentiana acaulis* sur du saccharose; celui-ci a été dédoublé, ce qui prouve que cette plante renferme de l'invertine.

Si l'on veut résumer cette seconde série d'expériences, on voit que l'invertine n'hydrolyse le gentianose que partiellement, tandis que le liquide d'Aspergillus en détermine l'hydrolyse complète. Or, nous savons que ce dernier liquide, outre de l'invertine, renferme d'autres ferments hydratants, des polyglucoses. Il paraît donc vraisemblable que les glucoses se trouvent dans la molécule de gentianose en partie sous forme de saccharose que dédouble l'invertine, et pour le reste, sous forme d'un polyglucose que peut dédoubler l'un de ferments de l'Aspergillus.

Sur les cholestérines des végétaux inférieurs; par M. E. GÉRARD.

J'ai montré que les cholestérines retirées de certains végétaux cryptogamiques étaient bien distinctes de la cholestérine animale et de la phytostérine (cholestérine des végétaux supérieurs) et qu'elles se rapprochaient, par leurs propriétés particulières, de l'ergostérine de M. Tanret, et que quelques-unes même étaient complètement identiques avec cette dernière. C'est ce qui m'avait conduit à dire que les cholestérines existant dans les végétaux inférieurs appartiennent toutes à un groupe bien spécial : le groupe de l'ergostérine.

Les végétaux cryptogamiques qui ont été étudiés faisaient partie des Basidiomycètes, des Myxomycètes, des Ascomycètes, des Oomycètes et des Lichens. Dans ce nouveau travail, je me propose de relater mes observations sur les cholestérines retirées, d'une part, d'une espèce microbienne, le Staphylocoque blanc, d'autre part, d'une Algue, le Fucus crispus.

I. Cholestérine du Staphylocoque blanc. — Pour pouvoir en retirer même des traces de cholestérine, on a du faire, pendant des mois entiers, des cultures de Staphylocoque sur bouillon de peptone, en opérant chaque fois sur 1<sup>111</sup> du milieu nutritif. Dans les cultures développées, on ajoutait 40<sup>67</sup> d'acide chlorhydrique par litre de bouillon, et l'on portait le tout à l'ébullition.

Suivant l'observation de Nencki, par l'action de l'acide et de la chaleur, les microbes se réunissent en gros flocons faciles à séparer par le filtre. Les masses zoogléennes ainsi obtenues sont ensuite lavées à l'eau distillée, essorées, traitées par l'alcool bouillant. Après distillation de l'alcool, le résidu est repris par de l'éther qui abandonne, par évaporation, une matière huileuse à odeur putride très prononcée, dans laquelle on a recherché la cholestérine. Pour cela, la matière grasse est saponifiée par de la soude en solution alcoolique; le savon obtenu est dissous dans l'eau, et la liqueur est agitée avec de l'éther. Le résidu de l'évaporation de la couche éthérée est dissous dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se forme quelques cristaux qui, examinés au microscope, se présentent, comme la cholestérine, en petites lamelles rectangulaires.

Mais les proportions infinitésimales de ce produit que j'ai pu ainsi préparer ne m'ont pas permis ds déterminer ses constantes physiques. Toutefois, je suis arrivé à effectuer sur cette substance les réactions qui permettent de la différencier de la cholestérine animale et de la phytostérine et qui la rapprochent de l'ergostérine de M. Tanret et des cholestérines que j'ai isolées des autres Cryptogames. Voici ces réactions:

1º Une parcelle du produit se dissout complètement dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en rouge sang, et l'agitation immédiate de cette solution avec le chloroforme laisse ce dernier incolore.

2º La solution sulfurique étendue d'eau donne un précipité verdâtre et non blanc comme pour les cholestérines ordinaires.

3º On ajoute, à une solution de quelques cristaux de cette cholestérine dans le tétrachlorure de carbone, de l'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi une coloration rouge sang et le tétrachlorure se sépare avec une belle coloration verte,

Autre point important qui montre bien que la cholestérine retirée du protoplasma des microbes appartient au groupe de l'ergostérine : elle s'altère à l'air en se colorant comme les cholestérines des organismes inférieurs.

II. Cholestérine du Fucus crispus (Cholestérine d'Algues).—2<sup>kg</sup> de fucus sont épuisés par de l'alcool bouillant; la liqueur alcoolique est distillée à sec. Le résidu est repris par l'éther; après évaporation on obtient une matière grasse de consistance butyreuse, brun foncé, que l'on saponifie par de la potasse alcoolique. Le savon est dissous dans l'eau et la solution est agitée avec l'éther. La liqueur éthérée, décantée et évaporée, donne quelques cristaux aiguillés nageant dans une matière huileuse très colorée; on soumet le tout à une nouvelle saponification en présence d'un grand excès de potasse, le produit est dissous dans l'eau et la solution, très alcaline, est agitée avec du chloroforme. Le résidu provenant de l'évaporation de la liqueur chloroformique est redissous dans

A STATE OF THE STA

l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se dépose quelques lamelles cristallines présentant toutes les réactions des cholestérines des Cryptogames et bien différentes de celles que donnent, dans les mêmes conditions, la cholestérine animale ou la phytostérine.

En résumé, les cholestérines retirées soit des espèces microbiennes, soit des Algues, appartiennent par leurs réactions particulières, aussi bien que par leur facile altérabilité à l'air, au groupe de l'ergostérine comme celles des Basidiomycètes, des Myxomycètes, des Ascomycètes, des Oomycètes et des Lichens que j'ai étudiées dans les notes antérieures. Dans aucun cas je n'ai pu trouver un produit se rapprochant de la cholestérine animale ou des cholestérines des végétaux supérieurs.

Sur l'ipécacuanha strié majeur; par M. G. Dethan, préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

L'ipécacuanha strié majeur est fourni par le Psychotria emetica, Mutis, qui croît dans la Colombie ou Nouvelle-Grenade.

Description. — La racine, dont le diamètre varie entre 3 et 6 millimètres, est généralement coupée en fragments assez longs, de 5 à 10 centimètres, et conserve sur toute sa longueur un diamètre sensiblement égal; elle ne possède ni ondulations, ni épaississements, mais est pourvue de longues stries longitudinales qui sillonnent sa surface; sa cassure est noirâtre ou rouge violacé; le cylindre central, très adhérent à l'écorce, ne s'en sépare jamais.

Assez souvent, les racines sont mêlées à des fragments de rhizomes, quelquefois à des tiges brunâtres, lisses, ligneuses, peu ramifiées. La figure 1 représente un échantillon prélevé sur le droguier de l'École de pharmacie de Paris et qui montre précisément la racine, le rhizome et la tige sous leur aspect le plus caractéristique.

En vue de faciliter l'identification de l'ipéca strié ma-

jeur du commerce, nous croyons utile de compléter l'étude des caractères de structure interne des différentes parties qui peuvent le composer.



Fig. 1 Ipéca strié majeur, aspect.

STRUCTURE ANATOMIQUE. — On a tenté quelquefois de baser une classification des ipécas sur la proportion de bois et d'écorce qu'ils contiennent.

L'examen auquel nous nous sommes livré, sur les nombreux échantillons du droguier de l'École de pharmacie de Paris, prouve qu'il est impossible de fonder sur ce caractère une classification quelconque.

Dans le cas présent, le schéma suivant (fig. 2, L), montre que si l'épaisseur totale de la racine varie peu sur tout son parcours, le cylindre central diminue, au contraire, dans de très notables proportions. En CC' il y a donc plus de bois que d'écorce, en DD' plus d'écorce que de bois. AA' et BB' montrent en quelles proportions peuvent varier l'écorce, le bois et la moelle dans la tige et le rhizome.

La caractéristique des tiges, rhizomes et racines est de ne posséder ni amidon dans l'écorce, ni vaisseaux dans le bois.

La racine présente d'abord un suber de 4 à 8 assises de cellules allongées, remplies d'une matière brunâtre. Les cellules du parenchyme cortical vont en diminuant de dimension et en s'arrondissant vers le centre; l'anneau libérien est continu et bien développé; des raphides remplissent abondamment l'écorce et le liber et apparaissent en plus grand nombre dans le parenchyme cortical proche du tissu libérien; ces raphides se présentent soit sous forme de paquets d'aiguilles lorsqu'ils sont coupés dans le sens de la longueur, soit sous forme de ma-

tière granuleuse lorsqu'ils sont coupés transversalement. Le bois est constitué par un massif de trachées, disposées

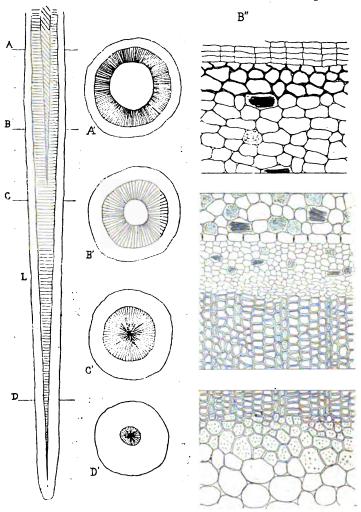


Fig. 2
Ipéca strié majeur, caractères de structure (G. Dethan del.).
généralement en files radiales; des rayons médullaires
unis ou bi-sériés traversent ce massif; les cellules ont à

peu près la même dimension que les autres, mais leurs parois sont ponctuées; çà et là, des îlots de cellules, irrégulièrement disposées, coupent les rayons médullaires et rompent l'harmonie du tissu.

Le rhizome montre, sous un suber peu épais, un hypoderme de quelques rangées de cellules légèrement collenchymateuses; l'endoderme est très net; les cellules périphériques de moelle ont les parois épaisses et ponctuées; les cellules centrales ont les parois minces et laissent entre elles d'assez larges méats.

Dans les tiges, les cellules épidermiques sont allongées, la cuticule peu épaisse; l'hypoderme est plus marqué et plus collenchymateux; le parenchyme cortical diminue considérablement d'épaisseur; les raphides deviennent de plus en plus rares.

Nous avons représenté en B" une coupe transversale du rhizome qui fournit la totalité des caractères anatomiques que nous avons décrit.

Étude critique des procédés de dosage volumétriques des glycérophosphates; par MM. H. Imbert et J. Pagès.

L'un de nous a montré en collaboration avec MM. Astruc et Belugou que l'acide glycérophosphorique se conduit à l'héliantine et la phtaléine du phénol aussi bien que thermochimiquement comme l'acide phosphorique lui-même. M. Astruc, après avoir appliqué ces données aux glycérophosphates de chaux, en a déduit un procédé d'essai de ces sels.

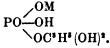
Depuis lors, M. Falières a confirmé ces résultats en ce qui concerne les réactions à la phtaléine et MM. Adrian et Trillat en ce qui concerne les réactions à l'héliantine. Ces derniers ont en outre indiqué que l'essai alcalimétrique à l'héliantine de ces sels-éthers permettait d'en déterminer la richesse.

Leur méthode est d'ailleurs la même que celle de M. Astruc; mais ils ont opéré sur un glycérophosphate pur qu'ils ont préparé avec le plus grand soin. Il semble même résulter de leur travail que ces sels sont neutres à la teinture de tournesol.

Or, si l'on cherche à neutraliser l'acide glycérophosphorique à cet indicateur, on se heurte à la difficulté signalée par M. Joly à propos de l'acide phosphorique. L'observation du virage est toujours très incertaine. Inversement, si l'on a un glycérophosphate alcalin à la teinture de tournesol (et nous verrons plus loin que dans la pratique le cas peut se présenter), et qu'on cherche à le neutraliser par un acide, le virage manque de netteté. Le procédé d'essai tel que l'indiquent ces auteurs ne peut donc être applicable qu'à un sel neutre théoriquement. Or, MM. Adrian et Trillat ont montré que les produits commerciaux étaient tantôt neutres, tantôt acides, tantôt alcalins au tournesol. M. Astruc a trouvé d'autre part que les uns sont acides, les autres alcalins à la phénolphtaléine. Il en résulte que la quantité d'acide exigée pour la neutralisation à l'héliantine sera variable suivant l'acidité ou l'alcalinité du produit. Et l'on ne peut songer à neutraliser préalablement au tournesol.

Le procédé Astruc, au contraire, en fixant le point de neutralisation à la phtaleine, détermine des conditions de milieu toujours identiques et faciles à réaliser. Bien plus, modifié comme l'indique son auteur, il permet de doser très approximativement soit l'acide phosphorique dans l'acide glycérophosphorique, soit un phosphate soluble dans les glycérophosphates.

Le travail de MM. Adrian et Trillat, aussi bien que celui de MM. H. Imbert et Astruc, montre qu'une solution d'acide glycérophosphorique ou de glycérophosphate neutralisé à l'héliantine par un alcali dans le premier cas, par un acide dans le second, contient tout l'acide éther à l'état d'éther sel monométallique de la formule:



La quantité de soude à ajouter à la solution ainsi préparée pour neutraliser la liqueur à la phénolphtaléine est très sensiblement de une molécule pour une d'acide. Cet essai acidimétrique montre que, lorsqu'il s'agit d'acide glycérophosphorique la quantité de soude nécessaire pour neutraliser à l'héliantine est la même que celle exigée pour la neutralisation à la phtaléine du glycérophosphate monométallique formé. D'autre part, la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser à l'héliantine un glycérophosphate neutre à la phénolphtaléine est proportionnel à la quantité d'alcali exigée par la réaction inverse. Mais les phosphates se conduisent de la même façon suivant le travail de M. Joly; de telle sorte que dans un mélange de glycérophosphate et de phosphate, on dosera l'acide phosphorique total.

Toutefois, si à un phosphate monométallique, c'est-àdire neutre à l'héliantine, on ajoute du chlorure de calcium en excès, puis un alcali jusqu'à neutralisation à la phtaléine, la quantité de base sera de deux molécules pour une d'acide phosphorique. La réaction correspond donc à l'équation :

$$2PO < OH + 3Ca Cl2 + 4MOH = (PO4)2Ca3 + 6MCl + 4H2O$$

Avec un glycérophosphate monométallique, la quantité de soude exigée pour la neutralisation à la phtaléine est indépendante de la présence ou de l'absence du chlorure de calcium et représentée par la formule :

$$2PO < OH \atop OC^3H^5(OH)^2 \\ + 2CaCl^2 + 2MOH = 2PO < O \atop OC^3H^5(OH)^2 \\ + 4MCl + 2H^5O$$

En opérant sur un mélange de phosphate et de glycérophosphate monométalliques successivement sans CaCl² et avec CaCl², on aura respectivement les deux systèmes d'équations: 
$$b_{0} = 00^{0} + b_{0} = 00^{0} = 00^{0} + b_{0} = 00^{0} = 00^{0} + b_{0} = 00^{0$$

et avec CaCl2:

$$2P0 = 0M + 3 Ca Cl^{2} + 4 MOH = (PO^{4})^{2} Ca^{2} + 6 MCl + 4 H^{2} O$$

$$2P0 = 0H + 2 CaCl^{2} + 2 MOH = 2PO = 0$$

$$0C^{3} H^{5} (OH)^{2} + 2 CaCl^{2} + 2 MOH = 2PO = 0$$

$$0C^{3} H^{5} (OH)^{2} + 4 MCl + 2H^{2}O$$

Ce qui montre que la présence des phosphates entraîne, dans le second cas, la nécessité d'un excès d'alcali, dù à la précipitation de ces corps à l'état de sel tricalcique. Cet excès de soude est proportionnel à la quantité d'acide phosphorique contenue dans la solution à l'état de phosphate soluble, une molécule d'alcali correspondant à PO' H<sup>3</sup>.

Il faut cependant remarquer que si on ajoute un alcali à un phosphate monométallique en présence de Ca Cl³ jusqu'à neutralisation à la phénolphtaléine la quantité à employer est supérieure à deux molécules pour PO H³. La coloration rosée, qui se produit d'abord, disparaît lentement par formation de phosphates polycalciques signalés par M. Blarez. Mais on peut obvier à cette difficulté par le manuel opératoire suivant: A un volume déterminé d'une solution de phosphate, on ajoute un excès de Ca Cl² et on neutralise par un acide à l'héliantine. On met ensuite un volume déterminé et en excès de solution alcaline titrée et quelques gouttes de phtaléine. Au moyen d'une burette graduée, on verse alors une solution titrée acide jusqu'à apparition de la coloration jaune paille de l'héliantine.

Si, à ce moment, on prélève, au moyen d'un agitateur,

une forte goutte de liquide et qu'on la laisse tomber sur une goutte de solution alcoolique de phtaléine, placée sur un fond blanc, le réactif indique encore une légère alcalinité. L'addition d'acide doit être continuée aussi longtemps que la coloration rosée se produit dans les conditions indiquées. De la quantité d'acide employée, on déduit l'excès d'alcali et par différence on a la quantite nécessaire à la précipitation du phosphate monométallique à l'état de phosphate tricalcique. M. Astruc a montré qu'une molécule de PO'H³ correspond ainsi à 1<sup>mol</sup>80-1<sup>mol</sup>90 d'alcali, sensiblement deux molécules. L'opération doit être menée de la même façon lors de l'essai du glycérophosphate en présence de sel calcique.

Cette méthode, appliquée à un acide glycérophosphorique du commerce, a démontré que la solution ne contenait pas de PO<sup>4</sup>H<sup>5</sup> en quantité appréciable, résultat confirmé par l'essai à la mixture ammoniaco-magnésienne.

Pour établir la limite de sensibilité du procédé, nous avons mélangé de l'acide phosphorique en quantité connue à notre solution d'acide glycéro-phosphorique, et nous avons essayé de le doser. Nous réunissons ci-dessous en un tableau les quantités introduites et celles retrouvées expérimentalement rapportées à 100<sup>sr</sup> d'acide glycérophosphorique supposé pur et sec.

| /0:                                    |             |
|--|-------------|
| Quantités de PO H3 pour 100er de PO CO | H           |
| \0                                     | C8 H5 (OH)2 |

| Quantités introduites. | Quantités trouvées. |
|------------------------|---------------------|
| 10,4                   | 10,2                |
| 4,1                    | 3,9                 |
| 4,18                   | 3,99                |
| <b>2</b> ,15           | 2,11                |

Les mêmes opérations ont été effectuées sur un glycérophosphate de soude du commerce sensiblement neutre à la phtaléine et ne donnant qu'un très léger louche par la mixture magnésienne. Nous donnons comparativement les quantités de PO<sup>6</sup>H<sup>8</sup> introduites et retrouvées :

Quantités de PO'H3 pour 100 de sel de sodium supposé pur et sec.

| Quantités introduites. | Quantités retrouvées. |
|------------------------|-----------------------|
| 3,17                   | 2.95                  |
| 1,24                   | 1.07                  |

Ces expériences montrent qu'un phosphate ou de l'acide phosphorique peuvent être dosés dans l'étheracide ou dans ses sels. En étudiant ainsi un sel potassique du commerce précipitant nettement par la mixture ammoniaco-magnésienne et donnant par AzO<sup>3</sup> Ag un précipité légèrement jaunâtre, nous avons pu évaluer à 1,90 de PO<sup>6</sup> H<sup>3</sup> pour cent de glycérophosphate supposé pur et sec la quantité de phosphate mélangé.

Nous avons ensuite opéré sur d'autres sels de potasse et nous passerions ces expériences sous silence si nous ne nous étions butés à une difficulté qu'il convient de signaler. Deux des échantillons du commerce étudiés étaient fortement alcalins à la phtaléine. L'alcalinité était due à du carbonate en excès. Dans ce cas particulier, la neutralisation du liquide au tournesol ne donne que des résultats très incertains, même si on de s'aide la chaleur pour chasser l'anhydrique carbonique. En nous servant, au contraire, de phtaléine, nous avons pu évaluer très facilement la teneur en carbonate et titrer le glycérophosphate. Nous avons ainsi trouvé 6,90 et 0,86 de carbonate mélangé à 100<sup>67</sup> de glycérophosphate supposé pur et sec.

Le procédé est d'ailleurs très général. Il nous a permis d'essayer les combinaisons de lithium, de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium et même de fer. Dans ce dernier cas, il suffit de précipiter le métal par un excès de potasse en s'aidant d'une très légère élévation de température.

On filtre pour séparer l'hydrate ferrique, on lave le précipité, on porte à un volume connu et on neutralise à la phtaleine une partie aliquote de la solution. Le dosage se conduit dès ce moment comme il a été indiqué.

Il est évident toutefois que des sels se comportant

comme les glycero-phosphates pourront fausser les résultats c'est ce qui arrive malheureusement avec les silicates et les borates. Le chlorure de calcium ne permet même plus de déceler ces corps comme les phosphates. Il y a donc lieu d'envisager le cas où des silicates alcalins ou du borax auraient été introduits frauduleusement. Les premiers ne pourraient être mélangés qu'aux solutions de glycerophosphates alcalins, les borates pourraient être ajoutés même aux sels alcalino-terreux. Il est vrai que ces corps sont fortement alcalins à la phtaléine; mais un fraudeur avisé saurait neutraliser à ce réactif. L'analyse qualitative en vue de la recherche de l'acide borique et de la silice doit, dans ce cas, précéder l'essai quantitatif.

Conclusions. — 1º Le procédé d'essai des glycérophosphates de MM. H. Imbert et Astruc est général et suffisamment rigoureux.

2º Grâce à l'emploi du chlorure de calcium, on peut doser les phosphates en présence de glycérophosphates, surtout si la quantité s'élève au moins à 5 p. 100 du mélange. Au dessous de cette limite, l'opération devient un peu délicate.

3º Les borates et les silicates ne sont pas décelés et doivent faire l'objet d'un essai qualitatif spécial.

Du glycérophosphate de quinine; par M. Moncour.

L'élément le plus important des sels de quinine est sans contredit la quinine qui demeure toujours le fébrifuge par excellence : les divers acides auxquels l'alcaloïde est combiné ne jouent qu'un rôle secondaire en ce sens qu'ils se bornent à modifier la solubilité.

On s'explique pourquoi ces acides n'ont guère attiré l'attention des thérapeutes, exception faite évidemment de quelques acides particuliers tels que les acides bromhydrique, valérianique, dont les sels quiniques visent des applications spéciales.

Il n'en va pas de même pour le glycérophosphate de quinine : ce sel présente un double intérêt, car l'action de son acide vient se juxtaposer à celle de la quinine. L'existence de l'acide glycérophosphorique dans les lécitines, ses rapports avec la substance nerveuse constituent des faits d'ordre trop classique pour qu'il suffise de les signaler ici. Il est aujourd'hui également démontré que l'acide glycérophosphorique fournit le phosphore sous forme de combinaison naturelle et assimilable capable d'accélérer énergiquement la nutrition et de combattre la dépression nerveuse. De plus, les propriétés thérapeutiques des divers glycérophosphates déjà connus ont été exposées dans de si nombreux travaux qu'il est difficile de ne pas admettre à priori que l'acide glycérophosphorique soit capable d'adjoindre son pouvoir propre à celui de la quinine lorsqu'on combine ces deux corps.

Ce sont les considérations précédentes qui ont déterminé l'auteur à vérifier cette hypothèse et à présenter ce nouveau sel de quinine.

Pour cela, il a cherché si le sel en question n'existait pas dans le commerce; sur sa demande, il put se procurer un prétendu glycérophosphate de quinine, produit amorphe, déliquescent, à odeur rance, ne répondant à aucune combinaison définie: l'analyse a démontré qu'il s'agissait d'un mélange dans lequel le glycérophosphate n'entrait qu'en très faible proportion, le reste étant formé de sel de quinine étranger, d'acide phosphorique et de glycérine. Cette pénible constatation faite, il devenait indispensable de préparer le sel défini, d'établir sa constitution et de déterminer ses propriétés; c'est l'objet de ce qui va suivre.

Préparation. — Le glycérophosphate de quinine a été obtenu par deux méthodes différentes : 1° en neutralisant une solution titrée d'acide glycérophosphorique par une quantité équivalente de quinine; 2° en pratiquant la double décomposition entre deux solutions, l'une de sel de quinine, l'autre de glycérophosphate de chaux, solutions employées toutes deux en proportions équivalentes.

Propriétés. — Les deux méthodes permettent d'obtenir le

même composé qui se présente sous forme de fines aiguilles blanches dont l'aspect rappelle assez celui du sulfate de quinine officinal. Ce corps est inodore, amer, mais son amertume est très atténuée et elle est beaucoup plus supportable que celle du sulfate de quinine.

Le glycérophosphate de quinine est peu soluble dans l'eau, même bouillante; ainsi, 100 parties d'eau dissolvent un peu moins de 1/2 partie de sel à 15° et environ 1 partie 1/2 à l'ébullition. La solubilité dans l'alcool est intéressante : vers 15°, 100 parties d'alcool à 95° dissolvent un peu moins de 3 parties de sel, tandis que celui-ci se dissout, au contraire, en toutes proportions dans l'alcool bouillant. Presque insoluble dans l'éther, il se dissout avec d'autant plus de facilité dans la glycérine que celleci est moins hydratée : les solutions dans la glycérine, saturées et obtenues en dissolvant le sel par la chaleur, se forment en masse gélatiniforme par refroidissement, masse qui repasse à l'état liquide par une légère élévation de température.

Avant de terminer ce qui a trait à la la solubilité du glycérophosphate de quinine il convient de remarquer que le faible pouvoir dissolvant de l'eau pour ce corps ne peut être considéré comme un sérieux inconvénient, soit pour l'administration du médicament, soit pour son absorption dans l'économie. En effet, il suffit d'une très petite addition d'acide soit organique, soit minéral (acide citrique ou chlorhydrique par exemple) pour obtenir des solutions relativement chargées de glycérophosphate. Enfin, et c'est là un détail important, ce nouveau sel de quinine n'est modifié dans sa composition ni par dilution de ses solutions, ni par l'action de la chaleur sur celleci, contrairement à ce qui a lieu pour d'autres glycérophosphates et en particulier pour le glycérophosphate de chaux, c'est donc un composé très stable.

Il fond à 154°.

Composition et constitution. — D'une part la théorie permet de prévoir l'existence de deux glycérophosphates répondant aux formules suivantes :

1º Sel neutre : 
$$O = P \begin{cases} O.C^{2}H^{7}O^{2} \\ OH.C^{10}H^{24}Az^{2}O^{2} \\ OH \end{cases}$$

2° Sel basique : 
$$O = P < O.C^3 H^7 O^3 OH. C^{20} H^{24} Az^2 O^3 OH. C^{20} H^{24} Az^2 O^3$$

D'autre part, l'analyse du nouveau composé donne les réssultats ci-après :

Perte d'eau sur 1<sup>st</sup> de sel après disseccation là 100°. 0<sup>st</sup>,080 Quinine sur 0<sup>st</sup>,920 de sel anhydre......... 0<sup>st</sup>,716 Anhydride phosphorique sur 0<sup>st</sup>,920 de sel anhydre. 0<sup>st</sup>,077

La théorie exigeait, sur le même poids de sel anhydre :

Comme on voit, les chiffres de l'analyse correspondent à ceux de la seconde formule et non à ceux de la première.

Quant à l'eau de cristallisation éliminée à 100°, le calcul montre que les 0<sup>5°</sup>,080 de perte représentent exactement 4 H<sup>2</sup>O dans la formule admise et vérifiée.

Par conséquent, le glycérophosphate de quinine étudié est un sel basique qui a pour formule définitive :

$$O = P \begin{cases} O.O^{3}H^{7}O^{3} \\ OH.C^{30}H^{24}Az^{3}O^{3} \\ OH.C^{30}H^{24}Az^{2}O^{3} \end{cases} + 4 H^{2}O$$

Il répond à la composition centésimale suivante :

Rapproche-t-on maintenant la teneur en quinine du glycérophosphate de celles des autres sels de quinine, voici ce que l'on observe :

La richesse en quinine est très voisine de celle des

différents sels employés en thérapeutique : elle est supérieure à celle du sulfate neutre qui titre 59,1 p. 100 et elle est sensiblement égale à celle du sulfate officinal qui titre 74,31 p. 100.

Caractères. — Ce sont ceux des sels de quinine et de glycérophosphates: La quinine est caractérisée, soit par la coloration verte que l'on obtient avec l'eau chlorée et l'ammoniaque, soit par la coloration rouge que donnent l'eau bromée et l'ammoniaque étendue, coloration que l'ammoniaque concentrée fait virer au vert.

L'acide glycérophosphorique est caractérisé par ce qu'il ne précipite pas directement le molybdate d'ammoniaque, ni la liqueur ammoniaco-magnésienne, ni la liqueur d'urane. Il précipite, au contraire, par ces réactifs après calcination préalable en présence de nitrate et de carbonate alcalin.

Essai. — La précipitation directe par le molybdate d'ammoniaque décèle la présence d'un phosphate mélangé.

La glycérine se retrouve facilement par un lavage à l'eau.

L'acide sulfurique et la chaux se recherchent par les moyens habituels.

D'ailleurs tout produit qui ne fond pas à la température indiquée plus haut est suspect : il convient de procéder à son dosage.

Dosage. — On porte à l'étuve à 100° un poids connu de sel : la perte représente l'eau de cristallisation. Le sel est dissous dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis la solution obtenue est additionnée d'alcali qui précipite la quinine que l'on pèse après lavage. La liqueur filtrée sert au dosage de l'acide glycéro-phosphorique : elle est concentrée, puis le résidu est incinéré en présence de nitrate et de carbonate de potasse. On reprend par l'eau, et dans la solution on dose l'acide phosphorique soit par l'urane, soit à l'état de pyrophosphate de magnésie.

Le poids de l'acide phosphorique étant connu, il est

facile de calculer celui de l'acide glycérophosphorique qui lui correspond.

Pharmacologie. — Le glycérophosphate de quinine, ayant sensiblement la même richesse en quinine que le sulfate officinal, se prescrit aux mêmes doses et de la même façon : cachets, capsules, pilules, paquets. Il peut être ingéré plus facilement que le sulfate puisque son amertume est moins marquée.

Comme le sulfate, il peut être administré en solution : une trace d'acide organique assure la dissolution.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

#### Pharmacie.

Rapport fait à la Chambre des députés au nom de la commission chargée d'examiner la proposition de loi adoptée par le Sénat, sur l'exercice de la pharmacie; par M. Maurice Bourrillon, député. — La Commission chargée de l'étude de la loi relative à l'exercice de la pharmacie, prévoyant l'impossibilité de faire adopter dans cette législature le projet qu'elle a élaboré, a sagement pensé, qu'il y aurait lieu de disjoindre de cette loi les articles relatifs à la suppression du grade de pharmacien de seconde classe.

Historique. — M. Dubost, conseiller d'État, déclare dans son rapport du 13 novembre 1880 « qu'à l'avenir les pharmaciens, sans distinction de classe, pourront exercer leur professions dans toutes les portions du territoire de la République... On a fait, dit-il, valoir à l'appui de cette innovation que cette différence, justifiée sous l'empire des anciens règlements, établissant une dissemblance profonde dans les conditions de stage et dans le mode d'examen des deux catégories de pharmacies, n'avait plus de raison d'être sous le régime des nouveaux, qui obligent les pharmaciens de seconde classe à faire preuve d'un savoir plus réel. »

Le Conseil d'État a cependant, dans un projet définitif du 8 mars 1881, maintenu le diplôme de seconde classe parce que « cette mesure constituait une modification indirecte de la partie de la loi de germinal relative à l'enseignement de la pharmacie, puisque, en réalité, une pareille disposition équivalait à la suppression des classes établies par cette loi et confirmée par tous les décrets sur la matière ».

ř

On peut donc dire que le Conseil d'État, voulant réglementer seulement l'exercice de la pharmacie, a repoussé, mais sans se prononcer sur le fond de la question, la suppression des pharmaciens de seconde classe, sur une simple et un peu étroite appréciation de la procédure à suivre.

La proposition de M. Hippolyte Faure, du 6 juin 1882, demande que les pharmaciens de seconde classe ne puissent s'établir et exercer leur profession que dans des localités d'une population inférieure à 10.000 habitants et séparées par plus de 2 kilomètres d'une localité possédant cette population.

M. Naquet, dans son rapport déposé au nom de la Commission de la Chambre le 9 juin 1883, propose, à l'article 2, que « désormais il ne soit plus délivré de diplôme de pharmacien de seconde classe ». Il s'appuie sur l'absurdité qu'il y a à conserver deux catégories entre les praticiens qui suivent les mêmes cours, reçoivent la même instruction à peu de chose près.

La proposition déposée le 28 novembre 1885 par M. César Duval et plusieurs de ses collègues demande aussi la suppression du grade de seconde classe.

Le projet du Gouvernement, de MM. Lockroy, Demôle et Goblet (21 octobre 1886), à l'article 2, propose que « les pharmaciens de seconde classe ne puissent s'établir, ni dans les chefs-lieux de département et d'arrondissement, ni dans les villes dont la population dépasse 10.000 habitants; ils ne peuvent, ajoutait le projet, exercer les fonctions d'experts près des tribunaux, ni celles de pharmaciens des hôpitaux et hospices ». Ce projet s'appuie sur

l'avis du Comité consultatif d'hygiène publique de France qui, sur un rapport très étudié de MM. Brouardel et Regnauld, avait adopté la rédaction ci-dessus. Ce rapport exprime surtout la crainte de voir le recrutement des pharmaciens entravé par la suppression du diplôme de seconde classe et, par suite, de voir l'exercice illégal se développer encore.

Il ne paraît pas que les craintes du Comité consultatif soient justifiées puisque, par suite de la vulgarisation toujours croissante du diplôme de bachelier, les aspirants au grade de seconde classe diminuent tous les jours et puisque, depuis plus de dix ans que le rapport de MM. Brouardel et Regnauld a été publié, le nombre des officines nouvelles ouvertes en France a augmenté de près de 2.000, dont le plus grand nombre est dirigé par des pharmaciens de première classe.

Le projet du Gouvernement et la proposition de M. César Duval furent examinés par la Commission de la Chambre dont le rapporteur, M. Alfred Letellier (17 juillet 1889), dit que « depuis que le diplôme de pharmacien de seconde classe a cessé d'être délivré par les jurys départementaux, on ne s'explique plus guère que l'on interdise aux pharmaciens qui en sont pourvus de sortir du département auquel ils sont, pour ainsi dire, affectés ».

Le projet ne fut pas discuté pendant cette législature (1885-1889), mais, quand il revint à la législature suivante, le rapporteur, M. César Duval, avec la Commission, « estimait qu'il est temps de faire disparaître une anomalie qui n'existe plus que dans notre pays ». Le Parlement lui donna raison. En effet, la Chambre, le Sénat ensuite adoptent sans discussion les articles relatifs à la suppression du grade de pharmacien de seconde classe. Nous devons mentionner, en terminant ce rapide exposé, les conclusions du rapport très intéressant, sur ce point particulier surtout, de M. le sénateur Cornil:

« Il n'y a pas de raisons, dit-il, aujourd'hui, pour conserver l'exercice de la même profession à deux ordres de pharmaciens, ni pour laisser supposer que les habitants des campagnes peuvent se contenter de praticiens moins instruits, offrant moins de garanties que ceux des villes. »

Il y a tout lieu de croire qu'aujourd'hui comme précédemment, le Sénat et la Chambre adopteront sans débat une réforme empreinte d'un esprit de justice et d'égalité aussi évident.

Il ne nous reste plus qu'à résumer en quelques mots les arguments qui plaident en faveur de cette réforme, renvoyant aux rapports si concluants de MM. Naquet, César Duval et Cornil, les personnes qui hésiteraient à partager notre opinion.

1º Elle n'entravera pas le recrutement, puisque le nombre des pharmaciens de première classe va toujours en croissant, à mesure que le nombre des officines ouvertes augmente.

2º Elle ne nuira pas à l'installation des pharmaciens dans les campagnes, puisqu'à l'heure qu'il est les pharmaciens de seconde classe ont une tendance de plus en plus marquée à se porter vers les centres, et ceci par une raison que l'on ne connaît pas assez et qui n'en est pas moins très vieille : c'est qu'un jeune homme, sur le point de passer son dernier examen pour le grade de pharmacien de seconde classe, est tenu de déclarer dans quel département il doit exercer sa profession; or, comme il lui est interdit d'acheter une officine avant d'avoir obtenu son diplôme, il désigne le plus souvent, et bien naturellement, le département où il y a les plus grandes agglomérations et où il espère, pour cette raison, trouver plus aisement un poste à acquérir; ainsi le maintien du diplôme actuel de seconde classe va donc à l'encontre de l'intention du législateur, qui était de favoriser l'installation de ces pharmaciens dans les campagnes.

3º A une époque où les bacheliers, si nombreux, sont souvent embarrassés de l'emploi de leur diplôme, on ne peut redouter de manquer de candidats et, en exigeant ce diplôme de l'étudiant en pharmacie. chez lequel on trouvera par suite une culture intellectuelle supérieure, on élèvera le niveau scientifique du corps des pharmaciens, résultat heureux et désirable, surtout pour toutes les professions où la science et l'honorabilité du praticien sont les seuls garants du public.

4º Nous pensons enfin que le projet du Gouvernement, qui limitait aux petites localités les points du territoire où pourraient s'installer les pharmaciens de seconde classe, créerait pour les populations rurales une infériorité contre laquelle protestait, dans son rapport au Sénat, M. le professeur Cornil.

C'est au contraire dans les campagnes, dans les communes éloignées de tout centre scientifique, qu'il est nécessaire d'avoir des pharmaciens aussi instruits que possible afin de pouvoir suppléer aux laboratoires spéciaux qui leur manquent, pour les analyses, les secours urgents en cas d'empoisonnement, les questions d'hygiène si nombreuses, les épidémies, les épizooties, analyses d'eaux potables, denrées alimentaires, engrais chimiques, etc., etc.

Il y aurait aussi un fâcheux inconvénient à favoriser l'installation, dans de modestes communes, de pharmaciens qui, s'y trouvant dans l'impossibilité de vivre, se livreraient, sans aucun doute, à l'exercice illégal de la médecine et rendraient encore plus âpre la division, si regrettable et cependant si fréquente, des corps médical et pharmaceutique. Ajoutons que, trop nombreux dans les campagnes, ils empêcheraient l'installation dans les villes voisines des pharmaciens de première classe dont le rayon de clientèle serait par trop restreint. Nous pensons encore que, pour les petites localités, le médecin, autorisé par la loi à fournir les médicaments à ses malades quand il n'y a pas de pharmacien dans la commune, suffit à assurer les secours aux malades des campagnes.

Le projet ci-dessous ne fait que reproduire le texte de l'article 2, les dispositions transitoires, et deux articles dont le vote est demande par le Comité consultatif d'hygiène publique de France :

Proposition de loi. — Article premier. — Désormais il ne sera plus délivré qu'un seul diplôme de pharmacien, correspondant au diplôme de première classe existant lors de la promulgation de la présente loi.

Il n'est rien innové en ce qui touche le diplôme supérieur de pharmacien de première classe créé par le décret

du 12 juillet 1878.

Art. 2. — Les pharmaciens reçus à l'étranger, quelle que soit leur nationalité, ne pourront plus exercer la pharmacie en France qu'à la condition d'avoir obtenu le diplôme de pharmacien délivré par le Gouvernement français, à la suite d'examens subis devant un établissement d'enseignement supérieur de pharmacie de l'État.

Tout étranger, quoique muni du diplôme de pharmacien français, ne pourra exercer la pharmacie en France que si, par réciprocité, un Français, pourvu du diplôme de pharmacien délivré par le pays auquel appartient cet étranger, peut exercer la pharmacie dans ce pays.

Art. 3. — Les étudiants étrangers qui postulent le diplôme de pharmacien en France sont soumis aux mêmes règles de stage, de scolarité et d'examens que les étudiants français

étudiants français.

Un diplôme spécial pourra être délivré aux étudiants étrangers sans leur conférer le droit d'exercer la pharmacie sur aucune partie du territoire français.

Les étudiants aspirant à ce diplôme serent soumis aux mêmes règlements et examens que les étudiants fran-

çais.

Toutefois il pourra leur être accordé en vue de l'inscription réglementaire, soit la dispense des grades français requis pour l'inscription, soit l'équivalence des grades obtenus par eux à l'étranger ainsi que des dispenses partielles de scolarité correspondant à la durée des études faites par eux à l'étranger.

Dispositions transitoires. — Pendant un délai de deux

ans, à partir de la promulgation de la présente loi, les étudiants pourront être admis à s'inscrire au stage en vue du titre de pharmacien de seconde classe, conformément aux règlements en vigueur.

Un règlement d'administration publique fixera l'époque à laquelle le diplôme de pharmacien de seconde classe cessera d'être délivré.

Les pharmaciens pourvus du diplôme de seconde classe pourront exercer sur tout le territoire de la République.

Ce projet de loi partiel a été voté par la Chambre des députés dans la séance du 28 mars dernier, puis ratifié par le Sénat; il est donc définivement voté.

#### Chimie.

Actions chimiques exercées par l'effluve électrique; par M. Berthelot (1). — Tous les alcools étudiés fixent de l'azote, en formant des composés condensés de nature amidée et spécialement alcaline (amidines et corps congénères).

Cette fixation d'azote est accompagnée, dans le cas des alcools de la série grasse C<sup>n</sup> H<sup>2n+2</sup>O, par une perte d'hydrogène, s'élevant à 2 atomes pour les alcools éthylique et propylique; à 1 seul atome pour l'alcool méthylique, qui fait exception.

Cette perte d'hydrogène doit être rapprochée de celle qu'éprouvent les carbures saturés CH<sup>6</sup> et C<sup>2</sup> H<sup>6</sup>, soit libres, soit en présence de l'azote; lesquels carbures perdent précisément 2 atomes de carbone sous la même influence.

Au contraire, l'alcool allylique, type des alcools C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>O, ne perd pour ainsi dire pas d'hydrogène, tandis que ses éléments s'unissent à l'azote: ceci le rapproche de l'acétylène et de l'allylène, au point de vue des réactions de l'effluve.

Une molécule des alcools de la série grasse fixe 1 atome d'azote pour 2 atomes d'hydrogène éliminés. 1 atome d'azote

<sup>(1)</sup> Voir Journ. de Pharm. et de Chim., [6] VII. 336. 1et avril 1898.

est fixé pour 2 molécules d'alcool méthylique; tandis que la même fixation répond à peu près à 1 seule molécule des alcools éthylique et propylique, lesquels se comportent de la même manière. Mais pour l'alcool allylique, qui ne perd presque pas d'hydrogène, il faut 3 molécules de l'alcool pour 2 atomes d'azote.

Ces relations doivent être rapprochées de la fixation de l'azote par les carbures d'hydrogène générateur des alcools.

Pour le formène et l'alcool méthylique, le rapport entre le nombre d'atomes de carbone et celui de l'azote est le même.

Pour l'éthane (ou l'éthylène), ce rapport est, au contraire, à peu près la moitié de celui observé avec l'alcool éthylique. La même observation s'applique au propylène, comparé aux alcools propyliques : ce qui prouve qu'il ne s'agit pas d'une relation purement individuelle.

1 molécule d'alcool allylique fixe également plus d'azote qu'une molécule d'allylène; cette fois dans le rapport de 3:5; ce qui montre d'ailleurs que la diversité de réaction par rapport à l'azote, constatée entre l'allylène et les carbures C<sup>n</sup> H<sup>2n+2</sup> et C<sup>n</sup> H<sup>2n</sup>, se retrouve entre les alcools correspondants.

Les phénols fixent l'azote sous l'influence de l'effluve.

Cette fixation a lieu avec des vitesses et des proportions inégales, suivant leur constitution et leur valence.

Les phénols ne perdent pas d'hydrogène en proportion notable pendant le cours de cette fixation, pas plus que les carbures benzéniques dont ils dérivent.

Ce fait mérite surfout d'être noté pour l'hydroquinon, si facile à séparer de 2 atomes d'hydrogène par une multitude de réactions.

La fixation électrique de l'azote sur les corps isomères a lieu suivant les mêmes rapports sur les deux alcools propylique normal et isopropylique; précisément comme sur le propylène et le triméthylène.

Au contraire, les trois phénols diatomiques ont présenté, à cet égard, des diversités considérables; lesquelles tiennent peut-être, en partie du moins, à la vitesse inégale de l'absorption de l'azote par des composés solubles de cohésion différente.

En poursuivant ses recherches relatives à l'action de l'effluve électrique sur les systèmes mixtes, formés de gaz et de liquides, M. Berthelot a été conduit à faire quelques essais sur l'action du même agent, intervenant en présence de systèmes complètement liquides. Il s'est occupé des composés organiques, lesquels à l'état pur sont de mauvais conducteurs de l'électricité, et interviennent dès lors comme diélectriques, dont la résistance est comparable à celle du verre lui-même.

Térébenthine. — L'essence avait été desséchée avec soin par son contact avec la potasse, et rectifiée à température fixe quelques instants avant l'expérience, afin de prévenir tout commencement d'altération sous l'influence de l'air. L'action de l'effluve a été mise en œuvre dans les conditions ordinaires des autres essais et prolongée vingt-quatre heures. Les tubes sont lumineux dans l'obscurité. Il ne s'est développé aucun gaz, l'élévation de température du liquide étant faible dans ces conditions. A la fin le liquide n'était pas coloré. Il a été extrait de l'appareil et rectifié aussitôt, dans une cornue de petites dimensions, en évitant autant que possible l'action de l'air. L'essence est en majeure partie inaltérée. Cependant on a isolé 3 centièmes de ditérébenthène, c'est-àdire d'un polymère.

Huile d'olive. — Cette huile, soumise à l'action prolongée de l'effluve électrique dans les mêmes conditions, éprouve également une altération, faible à la vérité, et qui se manifeste par la formation d'une couche de matière noirâtre, sur la paroi du tube de verre intérieur. Cette matière est insoluble dans l'éther, dans l'huile et dans tous les dissolvants; elle résulte évidemment d'une condensation polymérique. Une matière analogue, blanche et gélatineuse, se développe lorsqu'on fait réagir l'huile d'olive et l'azote dans les tubes à effluve.

Alcool absolu. - L'alcool, soumis aux mêmes épreuves,

ne donne lieu à aucun phénomène spécial pendant les premières heures. Cependant, à la longue, il s'y développe des gaz. En opérant sur 10<sup>cc</sup> d'alcool liquide, on a obtenu, après vingt-quatre heures d'effluve, 34<sup>cc</sup> de gaz. D'après analyse et après élimination de la vapeur d'alcool, ce gaz a été trouvé formé de la façon suivante:

Hydrogène. . . . . . . . . . . .  $H^2=30^{ce}$ ,1 Éthane. . . . . . . . . . . .  $C^2H^6=3^{ce}$ ,9

Le liquide a été l'objet d'un examen 'spécial. Il réduisait l'azotate d'argent ammoniacal (aldéhyde et corps congénères). On l'a distillé; les premières gouttes contiennent en effet de l'aldéhyde. Le thermomètre est resté stationnaire presque tout le temps, au point d'ébullition de l'alcool; mais à la fin, il est resté une goutte huileuse, jaunâtre, constituée en grande partie par l'huile de vin. C'était sans doute, comme d'ordinaire, un carbure moins hydrogéné qu'il ne conviendrait à la formule C<sup>n</sup> H<sup>2n</sup>.

Ces résultats montrent que l'effluve agit sur les liquides organiques, comme sur les gaz, en produisant des polymérisations et des séparations d'hydrogène. Mais l'action est bien plus lente et plus pénible, en raison du défaut de conductibilité générale et de mobilité particulière des liquides mis en présence.

Rapport au Conseil d'hygiène de la Seine sur la fabrication du cyanure de potassium; par M. Alf. Riche.

On fabrique exclusivement aujourd'hui ce sel par la calcination du prussiate de potasse et nous sommes tributaires de l'Allemagne et de l'Angleterre, pour la presque totalité du ferrocyanure et du cyanure.

Une Société industrielle vient de breveter un procédé de fabrication du cyanure de potassium qui est l'application industrielle d'une réaction indiquée par Wohler, consistant à chauffer vers 600° du borax (1 p.) avec du chlorhydrate d'ammoniaque (1 1/2 à 2 p.). Il se produit un corps insoluble, l'azoture de bore, et du chlorure de sodium.

Cette opération sera faite dans des creusets en plom-

bagine de 50<sup>kgr</sup>, dont le couvercle luté est percé d'un trou qui donnera issue aux vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque employé en excès.

Ces vapeurs se dirigeront vers la cheminée après avoir passé à travers des chambres de condensation en grès, refroidies par l'air extérieur; d'après l'inventeur du procédé, M. Moyse, leur condensation sera complète.

Le chauffage des cornues, au nombre de neuf, sera réalisé dans un foyer Siemens, par la combustion de l'oxyde de carbone au moyen de l'air, chauffés tous les deux.

La matière se retire du creuset très aisément. On la traite par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium et le borax non attaqué. Le résidu de ce lessivage est l'azoture de bore qui se présente sous forme d'une substance blanche, pulvérulente, ayant l'aspect du talc lorsqu'il est sec.

La Compagnie se propose de le transformer en cyanure de potassium ou en cyanure de sodium par la calcination avec du carbonate de potassium ou de sodium et du charbon de bois, intimement mélangés, dans des creusets en fer portés à 500° environ.

L'opération précédente durera une heure à peine et celle-ci une heure et demie.

Le résidu de cette seconde calcination est un mélange de cyanure, de borate et de carbonate alcalin. S'il s'agit du sel de potassium on en extraira le cyanure par un lessivage méthodique avec de l'alcool, suivi d'une cristallisation en vase clos (le borate et le carbonate étant insolubles, industriellement parlant, dans ce dissolvant).

S'il s'agit du sel de sodium, on fera le lessivage et la cristallisation avec de l'eau à basse température qui ne dissout que de minimes quantités de borax.

L'étude du nouveau procédé paraît avoir été faite avec soin; c'est ce qui résulte, du moins, de l'examen fait au bureau impérial des brevets, en Allemagne, qui se termine par la phrase suivante:

« Comme l'instance précédente l'a expliqué avec raison,

la combinaison des réactions, connues en elles-mêmes, constitue une invention dont l'utilisation technique ne paraît pas douteuse et à laquelle on ne peut pas, en raison du choix habile des différentes phases du procédé, nier l'avantage de la plus grande simplicité sur d'autres méthodes de la fabrication du cyanure de potassium.

Sur la présence de la choline et de la trigonelline dans les semences de Strophantus et sur la préparation de la strophantine; par H. Thoms (1). — Les différentes espèces de Strophantus fournissent des produits immédiats de composition et d'action très différentes. Les premiers travaux sur le principe actif de la drogue ont été faits par Hardy et Gallois, et par Fraser. Arnaud a isolé des semences du Strophantus Kombe une strophantine cristallisée, de formule C<sup>31</sup> H<sup>48</sup> O<sup>12</sup>. Le même auteur a retiré du Strophantus glaber un glucoside auquel il a attribué la composition C<sup>30</sup> H<sup>46</sup> O<sup>12</sup> et qu'il a identifié avec l'ouabaïne. Le Strophantus hispidus n'a pu fournir, jusqu'à présent, qu'un glucoside amorphe.

Cette dernière sorte est celle qui est utilisée dans le commerce pour obtenir la strophantine. Les préparations commerciales sont amorphes et présentent des propriétés chimiques différentes; certaines sont acides, la plupart contiennent de l'azote en quantité variable. Le procédé de préparation le plus généralement suivi est celui qui a été indiqué par Fraser: les semences du Strophantus hispidus, débarrassées d'huile grasse, sont épuisées par de l'alcool à 70°; on évapore la liqueur; on reprend le résidu par de l'eau; on précipite par le tannin sans employer un excès de ce dernier; le précipité est séché en présence d'oyxde de plomb, puis traité par l'alcool qui dissout la strophantine; on précipite cette dernière par addition d'éther.

Le produit ainsi obtenu contient de l'azote; Thoms a réussi à séparer la strophantine de la matière azotée

Ueber das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophantus-Samen und über die Darstellung von Strophanthin; Ber. d. d. Chem. Ges., XXXI, 1898, p. 271.

qui la souille en ajoutant à la solution aqueuse du sulfate d'ammoniaque pur et finement pulvérisé; la strophantine est précipitée en flocons qui se rassemblent sur les parois du vase; il n'y a plus qu'à la reprendre par l'alcool absolu et à la précipiter par l'éther pour la débarrasser complètement du sulfate d'ammoniaque qui l'imprègne.

Thoms a déterminé, en outre, la nature des combinaisons azotées qui accompagnent la strophantine : les semences débarrassées d'huile par expression et au moyen d'éther de pétrole sont épuisées à froid par de l'alcool à 70°; on évapore, on reprend par l'eau, on précipite par l'acétate de plomb; on filtre, on ajoute du sulfate d'ammoniaque qui précipite le plomb en excès, ainsi que la strophantine; on filtre de nouveau et on précipite par une solution d'iodure de bismuth et de potassium. Le précipité, ainsi obtenu, est lavé, puis traité par le carbonate d'argent et l'acide chlorhydrique. Le liquide, filtré et évaporé, fournit les bases à l'état de chlorhydrates. L'alcool absolu froid permet de séparer ces chlorhydrates, car il dissout seulement une partie du résidu.

La fraction soluble a été caractérisée comme chlorhydrate de choline par l'analyse de chloroplatinate.

La partie insoluble dans l'alcool absolu froid a été purifiée par recristallisation et la base a été régénérée au moyen du carbonate d'argent. Cette base possède la

mais n'est pas identique à cette dernière; elle possède, par contre, toutes les propriétés de la méthylbétaïne de l'acide nicotique, qui n'est autre que la trigonelline isolée par Jahns des semences du Trigonella fœnum græcum. La base isolée avec la choline des semences de Strophantus hispidus est donc de la trigonelline; en effet, traitée par les alcalis, elle dégage de la triméthylamine; chauffée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique fumant, elle donne de l'acide nicotique; son chlorhy-

大学のできる。 1975年 - 1985年 - 198

drate donne, avec le chlorure d'or, des sels doubles semblables à ceux que Jahns a décrits pour la trigonelline.

Η.

#### BIBLIOGRAPHIE

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 21 mars 1898. — Détermination de la densité des gaz de très petits volumes; par M. Th. Schlæsing fils. — Sur le Néodyme; par M. O. Boudouard. — Sur l'explosion des mélanges grisouteux; par MM. H. Couriot et J. Meunier. — Propriétés du sulfure de strontium phosphorescent; par M. J. Rodriguez Mourelo. — Sur l'oxydation de quelques composés amidés et thio-amidés.

— 28 mars 1898. — M. Arm. Gautier: Étude préliminaire du dosage de l'oxyde de carbone dilué de l'air, par l'acide iodique. L'auteur a observé que certains hydrocarbures, l'acétylène, l'éthylène entre autres réagissent partiellement sur l'anhydride iodique pour donner aussi de l'acide carbonique et dégager son iode. Il a constaté de plus que l'éthylène, mélangé à l'oxyde de carbone en diminue sensiblement l'oxydabilité. — M. D. Berthelot: Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires des gaz en partant de leurs densités. — M. M. Delépine: Bases quinoléiques au point de vue thermochimique. — M. D. Tombeck: Combinaisons des bases organiques avec divers sels.

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Séance du 6 avril 1898.

Présidence de M. Bourquelot, Président.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance, mis aux voix, est adopté.

Correspondance imprimée: Journal de pharmacie et de chimie (2 exemplaires); — Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; — Bulletin commercial de la Pharmacie centrale; — Journal de Pharmacologie du Collège de pharmacie de New-York; Alumnireport du Collège de Philadelphie. Pharmaceutical Journal (5 exempl.); — Bulletin de pharmacie du Sud-Est; — Intermédiaire de l'Afas; — Société des pharmaciens de

l'Aveyron; — Bulletin de la chambre syndicale des pharmaciens du département de la Seine; — Revue des maladies de la nutrition; — la Pharmacie française; — la Viabilidat legal y la fisiologia de la Havane.

Présentation: Bulletin du Congrès de l'avancement des Sciences, session de Saint-Étienne. — Extractos fluidos, du docteur Ramon Lodina Langlin, de Barcelone. — D' E. Bavial, Résumé et Tableaux d'analyse minérale qualitative.

Correspondance manuscrite: Lettre de M. Choay posant sa candidature à la place titulaire vacante de la Société. — Lettres de M. Derneville de Bruxelles, M. le professeur Davidoff de Varsovie, M. le professeur A. Belohoubek de Prague, remerciant la Société de leur nomination au titre de membre correspondant étranger.

La commission, nommée pour l'examen des candidatures, composée de MM. Marty, Julliard et Guinochet, rapporteur, aura à examiner les titres de MM. George et Choay comme candidats à la place vacante de membre résident et ceux de M. Guillot, pharmacien militaire, qui demande à être nommé membre correspondant national.

Correspondants étrangers: Sur la proposition de M. Bourquelot, la Société vote les nominations de M. Duyk, de Bruxelles; M. Rice (Charles), de New-York; M. Keller (C. C.), de Zurick; au titre de membre correspondant étranger.

M. Bourquelot, au nom de M. Hérissey et en son nom, fait une communication sur la matière mucilagineuse de la racine de gentiane. On sait que les préparations aqueuses de gentiane se font à froid, parce que l'eau chaude dissout un principe mucilagineux, sans action thérapeutique, qui trouble les liquides et rend leur filtration difficile. Certains pharmacologistes rapprochent ce principe des mucilages, tandis que d'autres le rangent parmi les produits pectiques. C'est, en réalité, une pectine. Pour la préparer, MM. Bourquelot et Hérissey épuisent d'abord la poudre de gentiane avec de l'alcool; puis ils traitent le résidu à l'autoclave à 110° par dix fois

:

son poids d'eau. On filtre chaud et, dans le liquide filtré, on précipite la pectine par de l'alcool additionné d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé à l'alcool, puis à l'éther et finalement desséché dans le vide. Un kilogramme de gentiane renferme environ 75 grammes de produit. Celui-ci présente toutes les propriétés de la pectine. En effet, une solution à 1 p. 100 se prend en gelée lorsqu'on l'additionne d'eau de baryte. d'eau de chaux, de perchlorure de fer, d'acétate de plomb. Il en est de même lorsqu'on l'additionne de suc de carotte. Dans ce dernier cas, c'est un ferment, la pectase, qui produit la coagulation, car le même suc bouilli ne donne plus cette réaction.

Les vrais mucilages, par exemple, ceux de fucus ou de lin, ne se coagulent pas avec ces réactifs.

Les auteurs ont constaté, d'autre part, que la pectine de gentiane donne de l'acide mucique lorsqu'on la traite par de l'acide nitrique à 1.15, ce qui laisse supposer qu'elle est en partie formée d'un anhydride du galactose. Ils ont enfin réussi, en hydrolysant, à l'aide de l'acide sulfurique étendu, la poudre de gentiane épuisée par l'alcool, à obtenir de l'arabinose parfaitement cristallisé.

M. Ch. Moureu a pu préparer d'une façon avantageuse l'éthylène-pyrocatéchine de Vorlander C<sup>6</sup> H<sup>4</sup> O—CH<sup>4</sup>(2)' composé intéressant par la présence d'un noyau bioxygéné doublement lié à un noyau aromatique. Il a étudié avec soin ce composé et établi la constitution de ses principaux dérivés.

L'étylène-pyrocatéchine résiste à la plupart des agents d'oxydation; seul l'acide chromique la détruit complètement. L'acide iodhydrique ordinaire l'attaque à peine à l'ébullition.

Le dérivé mononitré obtenu par nitration directe fond à 121°. L'amine provenant de sa réduction distille à 173° (H=19<sup>mm</sup>), et donne un chloroplatinate fondant à 213° (corr.). Le nitrile qui en dérive par l'action du cyanure

cuivreux sur le diazoïque fond à 105°, et l'acide à 137°; le nitrile est identique à celui qui provient de la déshydratation de l'homopiperonaloxime fusible à 75°, ce qui fixe en (4) la position de tous ces groupes substituants dans le noyau aromatique, et définit par là l'influence du noyau bioxygéné de la molécule sur le noyau aromatique.

L'auteur a obtenu, en outre, des produits de substitution dans le noyau oxygéné. Le composé alcoolique C<sup>6</sup> H<sup>4</sup> O—CH<sup>2</sup>

O—CH—CH<sup>2</sup>OH, qui se forme dans l'action et la dibromhydrine symétrique de la glycérine sur la pyrocatéchine en présence des alcalis, fond à 90°, est distillé à 285°; son éther acétique distille à 187° (H=30<sup>mm</sup>). Le O—CH<sup>2</sup>

corps C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O—CH—OC<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, qui bout à 247° (corr.) sous la pression normale, a été obtenu dans une réaction complètement différente sur laquelle l'auteur reviendra plus tard.

M. Bourquelot présente une note de M. Choay sur l'activité des pancréatines. L'auteur a comparé l'action d'un extrait aqueux de pancréas préparé par macération puis évaporation dans le vide à 38° avec l'activité d'une pancréatine commerciale, d'une part, et, d'autre part, d'une pancréatine préparée par lui conformément aux indications du Codex. Il a constaté que son extrait aqueux ainsi que la pancréatine du Codex agissaient très activement sur la fibrine et l'amidon, tandis que la pancréatine commerciale était à peu près dépourvue d'activité. Il en conclut avec raison qu'il est important de faire l'essai des pancréatines qu'on achète.

La communication de M. Choay donne lieu à un échange d'observations entre MM. Yvon, Bourquelot, Petit, Patein, P. Vigier, Portes et Grimbert.

Prix Dubail. — Le prix Dubail triennal sera décerné en-1898 et il est destiné à récompenser le meilleur travail manuscrit ou imprimé sur une question de pharma-

cie pratique. Le prix Dubail est de trois cents francs. Les candidats devront envoyer leurs titres au plus tard à la séance d'octobre de la Société de Pharmacie.

Sous-commissions de revision du Codex. — MM. Petit, Yvon et Vigier demandent que les rapports des sous-commissions soient autographiés et distribués à chaque membre afin de procéder à une discussion fructueuse.

La Société adopte à l'unanimité cette proposition.

M. Delpech demande que la Société ait un plus grand nombre de séances lors de la discussion de ce rapport, deux séances par mois par exemple.

M. Bourquelot appuie la proposition de M. Delpech, mais demande que les réunions extraordinaires n'aient pas lieu à jour fixe, qu'elles aient lieu au fur et à mesures que les travaux seront terminés.

La Société adopte cette proposition à l'unanimité.

La première sous-commission composée de MM. Marty, Bougarel, Chastaing, Moissan et Leidié rapporteur, a terminé son rapport. La Société vote l'autographie de ce travail.

M. Grimbert fait observer que la sixième et la dixième sous-commission ont à s'occuper toutes les deux de l'étude des poudres; les rapporteurs de ces deux sous-commissions se réuniront pour qu'il n'y ait ni double emploi ni contradictions.

L'enseignement de la pharmacie au Jardin des Apothicaires; par M. Planchon. (Suite.) (1)

Soubeiran, nous avons eu l'occasion de le dire, était admirablement qualifié pour l'enseignement de la pharmacie; aux vues générales du savant, il joignait les connaissances spéciales du praticien consommé, mais, par une bizarre combinaison des circonstances, ce ne fut point à la rue de l'Arbalète, dans son milieu naturel, qu'il fut appelé à occuper une chaire de pharmacie. Ce fut la Faculté de médecine, qui bénéficia, pour son plus grand

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], VII, 356.

profit, des qualités maîtresses de ce professeur émérite. A défaut de son activité professorale, il laissait du moins aux élèves de notre École, son *Traité de Pharmacie*, guide merveilleux dans l'art qu'il connaissait si bien (1).

L'École présenta encore une fois O. Henry (2) à la nomination du gouvernement, mais, une fois encore, le ministre choisit un autre candidat, Chevallier, qui, dans le scrutin de l'École, avait presque contrebalancé la fortune de son concurrent (3). — En 1835, les chaires de pharmacie étaient pourvues d'une manière définitive et devaient rester pendant de longues années entre les mains des deux professeurs: Lecanu et Chevallier.

Lecanu avait déjà publié, dès 1821, des travaux intéressants, seul ou en collaboration avec Serbat et avec Bussy. Ses recherches, fort originales pour l'époque, sur le sang et sa matière colorante, avaient été fort remarquées dans le monde pharmaceutique et dans le monde médical; il les continua après sa nomination à l'École et les résuma en 1837, dans sa thèse pour le doctorat en médecine, intitulée Étude chimique du sang. Mais, au point de vue de son enseignement, ce qui nous intéresse tout spécialement, c'est son Cours complet de pharmacie (4). Les divers chapitres, nous dit-il lui-même dans son livre, sont pour la plupart de simples reproductions des leçons que j'ai faites à l'École de pharmacie depuis bientôt dix ans.

Ce livre n'est point un traité de pharmacie comme celui de Soubeiran : c'est un véritable cours, devant servir de direction aux élèves sans les faire pénétrer dans le détail des formules, se préoccupant surtout des données rigoureuses de la science et tâchant de rattacher les détails des phénomènes aux théories générales.

<sup>(1)</sup> Soubeiran. — Nouveau Traité de Pharmacie théorique et pratique. — Paris, 2 vol. in-8°, 1836.

<sup>(1)</sup> Livre des Délibér. de l'École. — Séance du 30 décembre 1834. — M. Henry obtient six voix, M. Chevallier, cinq.

<sup>(3)</sup> Ibid. Séance du 21 mars 1835.

<sup>(4)</sup> Lecanu (L.-R.). — Cours complet de Pharmacie, 2 vol. in-8°. — Paris, J.-B. Baillière, 1842.

« L'auteur, nous dit Bussy, eût pu sans doute, mieux que beaucoup d'autres peut-être, se donner le facile mérite de critiquer les pharmacopées existantes, de proposer des modifications plus ou moins utiles à tel ou tel procédé; simplifier, à tort ou à raison, des recettes connues et attacher son nom à de nouvelles formules. Il a dédaigné ce moyen de succès; il a compris qu'il fallait sortir du cercle étroit et vicieux des modifications perpétuelles et sans portée.

« C'est incontestablement le premier pas pour l'introduction, dans la thérapeutique, de l'esprit des méthodes rigoureuses d'expérimentation, auxquelles la chimie doit les immenses progrès qu'elle a faits depuis un demisiècle.

« Et s'il est vrai, comme on n'en saurait douter, que la pharmacie ait été le berceau de la chimie; que de ses laboratoires soient sortis la plupart des hommes distingués qui ont contribué à ses perfectionnements; la science, par un juste retour, acquitte aujourd'hui sa dette envers elle, en l'éclairant de sa lumière, en réfléchissant sur elle l'éclat dont elle brille, et en ouvrant une carrière nouvelle à ses recherches » (1).

Cette façon de comprendre l'enseignement, en le maintenant au-dessus des minuties de détail, cadrait parfaitement avec les qualités d'exposition du professeur. Distingué d'allure et de physionomie, aimable de manières, d'une élocution brillante, préparant ses leçons avec la plus scrupuleuse conscience, il exerçait une grande action sur un auditoire que sa bienveillance, autant que son mérite, lui rendait sympathique.

Pendant les dix premières années de son professorat, il avait traité toutes les parties du cours, la pharmacie galénique comme la pharmacie chimique. Quant au professeur adjoint, il expliquait les formules inscrites au Codex, en se plaçant surtout au point de vue pratique. Ce complément au cours principal permettait au titu-

<sup>(1)</sup> Bussy. - Journ. de Ph. et de Ch. [3], I, p. 364, 1842.

laire de rester dans des généralités, qui auraient pu sans cela être un peu trop théoriques pour de futurs praticiens.

Peu à peu, cependant, la division du cours entre les deux professeurs s'accentuait. Déjà, en 1838, Soubeiran propose « qu'avant la fin de l'année scolaire, MM. les professeurs présentent à l'assemblée de l'École un programme d'un cours complet de pharmacie qui serait partagé entre les deux professeurs », et cette proposition est adoptée (1).!

Fut-elle immédiatement exécutée? la chose n'est nullement certaine; le contraire est même plus probable, si l'on s'en rapporte à l'assertion de Lecanu que nous avons citée à propos de son cours de pharmacie.

En tout cas, en 1856, les deux enseignements sont parfaitement distincts et portent des titres différents: Lecanu présente son programme de pharmacie chimique, Chevallier celui de pharmacie galénique. Nous reviendrons un peu plus tard sur ce dernier; pour le moment, poursuivons l'histoire de la chaire confiée à Lecanu.

« L'assemblée des professeurs accepte la direction scientifique donnée à ce programme, l'ordre et la nature des matières qui y sont traitées. Après quelques explications données sur le point de contact de ce cours avec ceux des autres professeurs, l'assemblée s'en rapporte à M. Lecanu pour éviter tout ce qui pourrait faire double emploi avec les autres cours, spécialement avec celui de chimie » (2).

Pendant de longues années, Lecanu continua ses leçons, conservant dans sa verte vieillesse les remarquables qualités de ses jeunes années. A diverses reprises, il sentit cependant le besoin du repos et confia son cours d'abord à M. Lutz, que ses connaissances étendues et variées rendaient si apte à cet enseignement, puis à

<sup>(1)</sup> Livre des Délib. de l'École. — Séance du 31 mars 1838.

<sup>(2)</sup> Ibid. Séance du 5 avril 1856.

Baudrimont, qu'il regardait déjà comme son futur héritier.

Baudrimont était depuis quinze ans son préparateur (1); en 1865, il était devenu son agrégé, et, dès cette époque, il fut chargé du cours de pharmacie chimique. Son succès n'était pas douteux. Ses dons naturels développés par un travail opiniâtre, ses conférences aux candidats à l'internat, aux élèves des travaux pratiques, ses leçons publiques à la Société philomatique avaient fait de lui un professeur remarquable, avant qu'il en eût officiellement le titre. Aussi, quand Lecanu se décida, en 1871, à demander sa retraite, les suffrages unanimes de l'École désignèrent-ils Baudrimont, à la nomination du ministre. Le 2 mars 1872, il fut officiellement installé dans sa chaire.

Son influence sur son auditoire fut considérable. Il faut lire, dans le bel éloge (2) que M. Prunier a fait de son prédécesseur, le tableau plein d'intérêt et de pittoresque d'une leçon de Baudrimont: la voix, calme et posée au début, s'élevant peu à peu; la physionomie s'éclairant par degrés; les faits se coordonnant, les arguments se pressant; les difficultés se résolvant avec une aisance qu'on n'aurait point soupçonnée, et à la fin, au moment psychologique, paroles, geste, toutes les séductions de l'art oratoire se réunissant pour convaincre les auditeurs.

« C'est ainsi qu'il savait animer les questions les plus ardues, les varier, les renouveler, les approprier à cet auditoire qu'il connaissait si bien et avec lequel il était en communication intime et complète. Dans ces moments-là, il s'élevait à la véritable éloquence, sa voix vibrante, son débit chaleureux et entraînant rendaient son sujet vivant et comme tangible pour tout un amphithéâtre.

<sup>(1)</sup> Baudrimont (Ernest), né à Compiègne en 1821, pharmacien des hôpitaux en 1832, agrégé en 1855, professeur en 1871, membre de l'Académie de médecine en 1881, mort en 1885.

<sup>(2)</sup> Séance de rentrée de l'École de pharmacie en 1887.

« Avec lui, plus de question aride, confuse ou embroussaillée, tout devient clair, tout est limpide et évident. — Quelle séduction pour un public français! — Et quand, par hasard, la question, hérissée de difficultés, paraissait faire résistance, alors, c'était une attaque en règle, l'épée à la main, au besoin à la baïonnette; son animation devenait extrême, sa parole rappelait le clairon sonnant la charge, et, la brèche une fois ouverte, il ne se reposait qu'après s'être établi dans la place, lui et ceux qui l'avaient suivi.

« Car il était suivi, Messieurs, et cette manière enthousiaste d'enlever les difficultés éveillait de profonds échos parmi les jeunes gens qui l'écoutaient, et, de la sorte, il parvenait à frapper leurs intelligences, à les attirer à lui pour, ensuite, les donner à la science elle-même. »

Je n'ai pas résisté au plaisir de citer tout ce passage, parce qu'il peint bien l'entraînement exercé sur la jeunesse par cette passion pour la cause de la science. Baudrimont était, en effet, un passionné — et c'était une partie de sa force. Peut-être cette passion le poussaitelle parfois en dehors de son domaine, en des incursions sur les terres du voisin, — mais c'était péché bien véniel et dont le pire inconvénient se réduisait à quelques répétitions bien innocentes de ce que ses collègues avaient déjà enseigné dans leurs propres leçons.

Son autorité tenait aussi à ses travaux nombreux et variés. Des recherches sur les eaux minérales, sur le phosphore et ses bromures, sur les monosulfures alcalins, sur le soufre mou, la constitution de la brucine, etc., etc., démontrent son activité scientifique. Ajoutons à ses mémoires originaux, parmi les publications sorties de sa plume, le Dictionnaire des Altérations et Falsifications, dont les premières éditions étaient dues à Chevallier, mais qui, complètement refondu dans les deux dernières, était vraiment l'œuvre personnelle de Baudrimont.

Cette activité devait malheureusement être bientôt arrêtée. En 1885, il était enlevé par une mort préma-

turée. L'École, appelée à présenter son successeur, porta ses suffrages sur M. Prunier, chargé du cours d'analyse chimique (1). Notre collègue, que ses originales et importantes recherches sur les carbures incomplets des pétroles — les glycérines et la quercite ont depuis long-temps mis en évidence, continue dignement les traditions de science et d'enseignement des maîtres qui l'ont précédé.

Il nous faut maintenant revenir en arrière, pour reprendre à ses débuts l'histoire de la chaire de pharmacie galénique.

Chevallier (2) était préparé, par ses travaux antérieurs, aux nombreuses exigences de son enseignement. Avec une indomptable énergie, il avait triomphé des obstacles qu'avaient apportés à ses débuts la pauvreté et l'isolement : il s'était lui-même frayé sa voie et attiré la sympathie et l'appui d'hommes tels que Vauquelin, qui avaient connu eux-mêmes les difficultés de la vie : il avait suppléé aussi bien qu'il l'avait pu à l'insuffisance d'une instruction première. En 1823, déjà reçu pharmacien, il publiait un Traité des réactifs : en 1824, son Manuel du Pharmacien, bien fait pour diriger les jeunes praticiens au sortir de leurs études et leur servir de guide dans l'officine, puis un Dictionnaire des Drogues et, dans toutes les publications pharmaceutiques, une foule d'articles, que nous ne pouvons songer à rappeler ici.

Chargé d'une chaire à l'École, il fit profiter les élèves de ses counaissances variées. A la pharmacie galénique proprement dite, il ajoutait toute une partie spéciale sur les Altérations et Falsifications, qu'il avait particulièrement étudiées dans sa carrière de praticien et dans ses nombreux rapports au Conseil d'hygiène, dont il faisait

<sup>(1)</sup> Livre des Délib. de l'Ecole. — Séance du 5 décembre 1885.

<sup>(2)</sup> Chevallier (Jean-Baptiste-Alphonse), né à Langres en 1793, pharmacien en 1823, membre de l'Académie de médecine en 1824, professeur adjoint de pharmacie en 1833, mort en 1879. Portrait à l'École.

partie depuis 1831 (1). C'était la base de son Traité des Falsifications dont nous avons déjà fait mention.

Le professeur nous a lui-même défini la matière de son enseignement dans les lignes suivantes, que nous extrayons du Livre des Délibérations de l'École : « La préparation des médicaments simples, telle que la pulvérisation, l'extraction des sucs et autres produits immédiats des végétaux et des animaux, la préparation des médicaments composés, dont le résultat est un produit complexe non soumis aux préparations simples et définies des corps chimiques proprement dits. »

M. Chevallier ajoute: « Dès que le nouveau Codex sera publié, le professeur s'empressera de modifier son cours en profitant de tout ce que cet ouvrage offrira d'amélioration sur celui de 1837, qui est encore la règle dont il n'est pas permis de s'éloigner dans la pratique » (2).

Chevallier professait simplement, sans prétentions, sans aucune recherche d'effet oratoire. Les élèves goutaient volontiers cet enseignement, qui ne dépassait pas un niveau moyen, mais qui les mettait en contact avec les mille détails de la pratique journalière. La bonhomie dominait dans ces leçons, où le maître, par une allure paternelle, attirait la sympathie des élèves, auxquels il prodiguait sans compter et très familièrement les fruits de son expérience personnelle.

(A suivre).

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 23 mars 1898. — M. Linossier signale, pour la première fois, des accidents éruptifs dus à l'emploi de l'exalgine. Il s'agit d'une femme hystérique et arthritique, âgée de trente-cinq ans, atteinte de lithiase biliaire et ne présentant dans ses urines ni sucre ni albumine. L'antipyrine ayant toujours provoque chez cette malade

<sup>(1)</sup> Délibérat. de l'École. - Séance du 5 avril 1856.

<sup>(2).</sup> Ibid. Séance du 27 mars 1863.

des éruptions caractéristiques, elle préféra prendre un jour, pour atténuer un accès de migraine, un cachet de 0<sup>gr</sup>,25 d'exalgine. L'ingestion de cette dose unique provoqua au bout de peu de temps, sur la peau et les muqueuses anale et vaginale, l'apparition d'une éruption généralisée, se présertant sous l'aspect de papules, de plaques d'un rouge vif et, en certains points, de larges bulles contenant de la sérosité claire. Cet érythème, qui dura quatre jours, était douloureux à la pression, mais non prurigineux; sur le trajet du tube digestif la malade éprouvait la sensation d'une douleur intense.

- M. Bardet fait remarquer à propos de cette observation que les doses inscrites dans les divers formulaires pour l'exalgine sont trop élevées. La dose maxima qu'il convient de donner en vingt-quatre heures, doit être pour l'homme de 0<sup>gr</sup>,25, pour la femme de 0<sup>gr</sup>,15.
- M. G. Lyon donne lecture de son rapport sur le traitement de l'ulcère de l'estomac. Au point de vue thérapeutique, il importe de distinguer le traitement de l'ulcère non compliqué, de l'ulcère compliqué et des séquelles de l'ulcère.

Ulcère non compliqué. — 1° L'indication première est de faciliter la cicatrisation de l'ulcère. A cet effet, on prescrira : le repos au lit, le régime lacté ou, dans les cas graves, pour supprimer l'irritation provoquée par les ingesta, l'alimentation par le rectum. Le lavement nutritif doit être ainsi formulé :

On doit donner quatre à six de ces lavements par jour, et, en plus, des lavements désaltérants d'eau simple tiède (200 à 300 gr.).

Les peptones ont l'inconvenient de provoquer facilement de la rectite, qui est l'écueil de cette médication.

De tous les traitements médicamenteux un seul mérite

d'être employé: c'est le pansement au sous-nitrate de bismuth, obtenu en faisant ingérer, après lavage de l'estomac, 10 à 15<sup>gr</sup> de ce produit en suspension dans 200<sup>gr</sup> d'eau ou de lait. Le seul inconvénient de cette méthode est de produire de la constipation.

Le nitrate d'argent en solution de 0<sup>gr</sup>,20 à 0<sup>gr</sup>,40 pour 120<sup>gr</sup> d'eau, à prendre à la dose de 2 ou 3 cuillerées à soupe par jour, paraît donner quelques bons résultats.

2º Pour traiter la cause, l'hyperchlorhydrie, qui peut aller jusqu'à 6 p. 100 d'acide chlorhydrique libre, on prescrira les compresses chaudes sur la région épigastrique, et l'emploi du sel de Carlsbad naturel ou artificiel, qu'on pourra ainsi formuler: prendre chaque matin un verre d'eau chaude additionné d'une (puis de deux) cuillerée à café du mélange suivant:

3º Il faut traiter les symptòmes. On prescrira : contre les hémorrhagies, la glace, la diète, l'opium, et, dans les cas graves, la ligature de la racine des membres, les injections de sérum artificiel, d'éther, de caféine;

Contre la douleur, les narcotiques exceptionnellement, plus souvent les alcalins à haute dose (10 à 15<sup>gr</sup>); il est vrai que le bicarbonate de soude a le double inconvénient d'exagérer l'hyperchlorhydrie et de produire du tympanisme; on l'associera à la craie, la magnésie, le sousnitrate de bismuth;

Contre l'anémie, le fer, l'arsénic, l'aérothérapie à la fin du traitement.

4º En cas d'insuccès, on aura recours au traitement chirurgical : la gastro-entérostomie de préference à l'excision de l'ulcère. Ferd. Vigier.

## CORRESPONDANCE

Après la lecture du numéro du 1er avril dernier, notre confrère et ami, M. Carles, nous a envoyé l'article sui-

vant qu'il a publié, le 17 mars dernier, dans la Feuille vinicole de la Gironde:

### Fraude des vins blancs par le manganèse.

Nous avons eu plusieurs fois en main, arrivant, croyons-nous, de l'étranger, des vins blancs qui, quoique ne rougissant pas au contact des acides forts, avaient cependant les allures de vins rouges décolorés et renfermaient des proportions très considérables de sel de manganèse.

Quoique le manganèse existe, mais seulement à l'état de traces, dans la plupart des vins naturels et surtout dans les vins rouges, nous croyons que la présence des proportions que nous avons constatées est susceptible d'entrainer de gros inconvénients. D'abord, à notre avis, il rend le vin non naturel et dans tous les cas non loyal, c'est-à-dire non marchand. Il porte aussi atteinte à ses qualités hygiéniques.

Il est vrai que, si l'attention du chimiste n'est pas éveillée sur ce point, le manganèse peut passer inaperçu; mais ses conséquences chimiques n'en sont pas moins graves comme on va le voir. Ainsi, quand on prend le degré d'acidité d'un vin, par la méthode ordinaire dans laquelle la précipitation des phosphates indique la fin de l'opération, le manganèse ajouté avance de moitié environ la limite de saturation. Co détail a de l'importance en ce sens qu'il diminue notablement la somme acide-alcool et peut faire réputer mouillé un vin qui ne l'est pas. On sait que la loi punit aujourd'hui sévèrement la vente et même la mise en circulation des vins mouillés.

Voilà où nous conduit l'abus passager de la mode aux vins blancs! Sous prétexte de ne pas boire de la fuchsine avec les vins rouges, genre de coloration que les chimistes n'ont plus revu depuis quinze ans, on force les viticulteurs de vignes blanches qui ne peuvent suffire aux besoins de la consommation, à décolorer les vins rouges. Pauvres vins 'rouges! à cause de leur seule couleur naturelle et bien saine ils restent injustement invendus. Et cependant plus nous allons et plus les faits nous donnent raison. S'il est une espèce de vin qui est sujette à la fraude ce ne sont pas les vins rouges mais les vins blancs. Il est bon que les médecins initiateurs et propagateurs de la mode aux vins blancs ne l'ignorent pas.

## VARIÉTÉS

École pratique des Hautes Études. — M. Charon (Lucien-Ernest), chargé des fonctions de chef des travaux près le laboratoire de chimie organique, dirigé par M. Friedel à l'École pratique des Hautes Études (section des sciences physico-chimiques), est nommé titulaire de cet emploi, en remplacement de M. Griner, démissionnaire.

Le Gérant: G. MASSON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

Du dosage de l'acide succinique en présence des acides tartrique et lactique; par MM. F. Bondas, Joulin et de Raczkowski.

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'azotate d'argent dans un liquide contenant ces trois acides à l'état de sels neutres solubles, l'acide succinique se précipite intégralement, l'acide tartrique partiellement, tandis que l'acide lactique reste en solution, par suite des différences de solubilité de ces trois sels d'argent.

Ceci étant donné, voici comment nous effectuons le dosage :

La solution contenant ces trois acides est exactement neutralisée à l'aide d'une solution normale décime de potasse. On note le nombre de centimètres cubes nécessaires, puis on ajoute un excès d'une solution concentrée d'azotate d'argent. Le précipité est filtré puis lavé jusqu'à ce qu'une goutte du filtratum ne précipite plus par le chromate neutre de potasse.

Dans ces conditions, le succinate d'argent seul est resté sur le filtre, car le tartrate d'argent a été complètement dissous par les eaux de lavages.

On fait tomber, à l'aide d'un jet de pissette le précipité ainsi lavé, dans une fiole, et on ajoute deux gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse qui, décomposant le succinate d'argent en suspension, forme du chromate d'argent. On ajoute alors une quantité de chlorure de sodium en solution normale décime, telle que le précipité devienne blanc et que le liquide prenne une teinte jaunâtre. Il suffit de verser ensuite une solution d'azotate d'argent également normale décime, jusqu'à ce que le liquide commence à prendre une coloration rose-brun.

En retranchant du nombre de centimètres cubes de

solution de chlorure de sodium N/10 celui de l'azotate d'argent, on obtient le volume de la solution normale décime d'azotate d'argent nécessaire pour précipiter la quantité d'acide succinique contenue dans la liqueur. 1<sup>ce</sup> de cette solution correspond à 0,0059 d'acide succinique.

Comme il est facile de doser, d'autre part, l'acide tartrique on obtiendra l'acide lactique par différence.

Sur l'activité des Pancréatines; par M. Eug. CHOAY (1).

Au cours des recherches que je poursuis en collaboration avec MM. Gilbert et Carnot, j'ai eu l'occasion de préparer un certain nombre d'extraits d'organes et en particulier de l'extrait aqueux de pancréas de porc.

Le procédé que j'ai adopté pour la préparation de cet extrait ne diffère de celui que donne le Codex pour la pancréatine que sur le fait suivant : c'est que le macéré pancréatique, au lieu d'être évaporé à l'air libre et à une température dont la limite maxima est de 45°, est évaporé dans le vide et à T < 38°.

L'extrait obtenu est en belles paillettes jaune-pâle.

Afin d'apprécier la valeur de cet extrait, j'ai été naturellement conduit à déterminer l'activité des trois ferments du pancréas, c'est-à-dire à mesurer les pouvoirs protéolytique, amylolytique et lipasique. Pour les deux premiers, j'ai suivi les modes d'essais indiqués par le Codex. Pour le troisième, j'ai eu recours à la méthode de M. Hanriot, à défaut d'indications du Codex qui ne mentionne, dans la pancréatine médicinale, que l'existence de la trypsine et de la diastase.

Je rappelle que la méthode de M. Hanriot consiste, en principe, à faire agir la substance contenant le ferment saponifiant sur une solution titrée de monobutyrine pendant un temps donné et à une température déterminée.

<sup>(1)</sup> Note présentée à la Société de Pharmacie (séance du 6 avril).

puis à évaluer ultérieurement la quantité d'acide butyrique libre à l'aide d'une solution alcaline, dosée de telle façon qu'une goutte corresponde à un millionnième de molécule d'acide butyrique. Le nombre de gouttes nécessaires à la saturation mesure l'activité lipasique.

Il m'a semblé intéressant de faire comparativement les trois séries de déterminations sur cet extrait aqueux et sur une pancréatine médicinale.

Pour cela, j'ai choisiune marque commerciale très répandue dans les pharmacies : on verra, par ce qui suit, que je n'ai pas eu la main heureuse.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Pouvoir protéolytique. — L'extrait dans le vide peptonise en moins de six heures 50 fois son poids de fibrine, comme l'exige le Codex. On peut même arriver, en six heures, à lui faire dissoudre 100 fois son poids de fibrine, mais la peptonisation n'est pas complète. Je n'ai pas cherché à aller plus loin ni à établir les limites d'action.

La pancréatine commerciale, essayée simultanément et placée dans des conditions d'expérimentation identiques, n'a, au contraire, presque rien dissous : la perte de poids en fibrine, même en prolongeant la durée de la digestion, ne dépasse pas 0° .50; quant au liquide filtré, il se trouble par addition d'acide azotique.

Cette pancréatine commerciale titre à peine 2,5 tandis que l'extrait accuse un titre très supérieur à 50.

Pouvoir amylolytique. — L'empois d'amidon additionné d'extrait aqueux est rapidement fluidifié, le liquide obtenu filtre avec facilité; il faut 2<sup>cc</sup>,5 de cette liqueur filtrée pour réduire 10<sup>cc</sup> de liqueur de Fehling.

Au contraire, l'empois additionné de pancréatine commerciale n'est pas encore complètement fluidifié au bout de 8 heures, le liquide obtenu filtre très difficilement; il faut 5<sup>cc</sup> de liqueur filtrée pour réduire 10<sup>cc</sup> du réactif cupro-potassique.

Si l'on veut, avec les données ci-dessus, exprimer en glucose le pouvoir réducteur des deux solutions amylacées — ce qui n'est pas absolument exact puisque, sous l'action du ferment, l'amidon est transformé en dextrines, maltose et glucose, on trouve que la première correspond à une richesse en glucose de 20<sup>st</sup> par litre, la seconde à une richesse de 10<sup>st</sup> par litre. Donc, transformation incomplète dans le second cas et puissance réductrice deux fois plus faible que dans le premier cas.

Pouvoir lipasique. — Avec l'extrait préparé dans le vide :

Un premier essai demande. . . . . 104 gouttes. Un deuxième essai demande. . . . 102 —

Avec la pancréatine commerciale deux essais successifs exigent 10 gouttes. Donc le pouvoir saponifiant de la pancréatine commerciale est 10 fois plus faible que celui de l'extrait.

Voilà les faits: Dès lors, fallait-il attribuer les différences d'activité au mode opératoire ou bien se demander si la pancréatine employée méritait réellement l'épithète de médicinale? Il m'a paru prudent de réserver toute conclusion avant d'avoir procédé à de nouvelles déterminations faites, cette fois, non plus avec un échantillon commercial, fût-il de la meilleure marque, mais avec une pancréatine médicinale, préparée par moi, en me placant dans les conditions exigées par le Codex. Malheureusement celui-ci ne précise pas toujours: ainsi, il ne fait connaître ni la teneur en chloroforme de l'eau destinée à la macération, ni la durée de cette dernière.

En possession du produit médicinal, j'ai repris les essais comparatifs qui m'ont donné les résultats suivants:

1º Action sur la fibrine. — La dissolution marche également bien et avec la même vitesse dans les deux cas: Avec 100 parties de fibrine les résultats sont, de part et d'autre, ceux que j'ai signalés plus haut pour l'extrait aqueux.

Donc activité égale.

2º Action sur l'amidon. — Les deux empois sont fluidifiés avec la même rapidité et les deux liqueurs filtrent aussi facilement. Il faut 2ºc.5 de l'une ou l'autre des deux solutions pour réduire 10<sup>∞</sup> de réactif cupro-potassique. Donc, même pouvoir réducteur.

3º Action sur les matières grasses. — Deux essais effectués sur la pancréatine du Codex accusent un titre de 60, alors que le titre de l'extrait est de 104.

Donc, le pouvoir saponifiant de la pancréatine du Codex est sensiblement égal aux 3/5 de celui de l'extrait.

En résumé, les deux préparations ne différent que par l'activité lipasique. Quelle est la cause de cette différence? Est-ce parce que le Codex fait évaporer le macéré pancréatique jusqu'à la température maxima de 45° alors que l'extrait aqueux est évaporé à T < 38°, ou bien, est-ce parce que l'évaporation est effectuée à l'air et non dans le vide?

Il semble difficile d'admettre la première hypothèse, car il résulte des observations de M. Hanriot que la lipase garde intacte son activité jusqu'à 55°, température qui n'est atteinte dans aucun des deux procédés de préparation.

Convient-il d'objecter que cette différence résulte de ce que les pancréas employés, venant d'animaux placés dans des conditions inégales d'alimentation, peuvent ne pas avoir la même richesse en ferments? Non, car c'est la même pulpe d'organes qui a servi à faire les deux préparations.

Reste donc la seconde hypothèse relative à l'action de l'air. Je pose simplement la question, estimant qu'il faudrait tenter d'autres essais pour la résoudre.

Quant aux conclusions qu'il est permis de tirer de cette étude, c'est :

- 1º Qu'il est extrêmement important de faire l'essai des pancréatines;
- 2º Que l'extrait aqueux de pancréas, concentré dans le vide à basse température, est une excellente préparation;
- 3º Que la pancréatine préparée soigneusement, d'après les indications du Codex préparation que tout pharmacien peut exécuter a la même activité que l'extrait aqueux sur les matières protéiques et amylacées.

Elle ne diffère du produit préparé dans le vide que par son pouvoir saponifiant qui est moins élevé.

Note sur le salicylate de méthyle; par M. Adrian.

Depuis les travaux de MM. Linossier et Langlois sur l'absorption cutanée des médicaments et en particulier du salicylate de méthyle (1), ce produit est couramment employé en thérapeutique; il nous a donc paru utile de résumer dans une courte note les renseignements divers que nous avons pu recueillir sur ce produit, notamment sur ses caractères physiques et chimiques, ainsi que sur les altérations et falsifications qu'il peut subir dans le commerce (2).

En présence des divergences sur le point d'ébullition donné par les divers auteurs, nous avons cru devoir faire des distillations fractionnées sur deux échantillons : l'un d'essence de Wintergreen, l'autre de salicylate de méthyle, ayant la certitude de l'absolue pureté de ces deux types.

| Salicylate<br>de méthyle.<br>Quantité distillée<br>1.000 gr.  | Densité<br>à 15• | Essence<br>de Wintergreen<br>Quantite distillée<br>1.000 gr. | Densité<br>à 15° |
|---|------------------|--|------------------|
| Un peu d'eau (5 <sup>or</sup> ) passe au-<br>dessous de 150°.  Passe au-dessous de 220° (pres-<br>que tout à 219°) 110° | 1,1785           | Un peu d'eau (5°') passe audessous de 220°.                  |                  |
| Passe de 220 à 222 105  | 1,178            | Passe de 220 à 222 615°                                      | 1,185            |
| - de 222 à 223 155  | 1,179            | de 222 à 223 190   | •                |
| - de 223 à 223 350  | 1,180            | — de 223 à 225 85  |                  |
| — de 225 à 230 185  | 1                | — de 225 à 230 50  | >                |
| Résidu 90   | l                | Reste  |                  |
| Total 1.000gr   |                  | Total 1.000°   |                  |

<sup>(1)</sup> Voir ce numéro, page 434.

<sup>(2)</sup> Nous tenons à remercier ici particulièrement MM. Brigonnet et Naville, des indications qu'ils ont bien voulu nous fournir à ce sujet.

On peut donc dire que le salicylate de méthyle pur distille entre 220 et 223° et que sa densité à 15° est de 1,15 à 1,20. Il est à peu près insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il se colore en violet par l'addition de perchlorure de fer en solution aqueuse étendue. Cet éther est un véritable acide qui se combine avec la potasse en formant un sel qui cristallise en paillettes nacrées. Si l'on fait agir un excès de potasse, surtout sous l'influence de la chaleur, il se décompose et se transforme en alcool méthylique et en salicylate dans lequel l'addition d'un acide régénère l'acide salicylique.

Si l'on place dans un flacon bouché un volume d'éther méthyl-salicylique, et cinq ou six volumes d'une solution concentrée d'ammoniaque, l'éther disparaît au bout de quelque temps; la liqueur étant évaporée et le résidu distillé, on obtient une masse jaune qui cristallise en aiguilles par dissolution dans l'eau bouillante. Cette substance est la salicylamide qui, par l'action des acides, régénère de l'ammoniaque sous forme de sel, et de l'acide salicylique. Enfin, en faisant tomber l'éther méthyl-salicylique sur de la chaux ou de la baryte anhydre, il se forme des carbonates de ces bases et de l'anisol reconnaissable à son odeur.

La densité et le point d'ébullition sont surtout des indices importants de pureté, le salicylate de méthyl pouvant contenir, soit de l'alcool méthylique non éthérifié si le produit n'est pas lavé, soit de l'alcool méthylique ou éthylique ajouté par fraude. La présence de ces corps étrangers abaisserait notablement la densité et le point initial de la distillation; un simple lavage à l'eau distillée suffirait à en débarrasser le produit.

On pourrait également falsifier ce corps avec une huile fixe, mais, dans ce cas, la densité serait aussi abaissée, et, il resterait après la distillation à 220°, un résidu duquel une chaleur plus forte ferait dégager des vapeurs âcres caractéristiques de l'acroleine.

Les essais physiologiques ayant démontré la supério-

rité du salicylate de méthyle sur l'essence de Wintergreen naturelle, dont l'action est assez excitante et caustique sur la peau, il est bon de différencier ces deux corps; non que nous ayons à craindre l'addition frauduleuse de l'essence naturelle à l'éther artificiel, le prix de ce dernier étant la moitié de celui de l'autre, mais le mélange pourrait être le résultat d'une erreur accidentelle.

Les tableaux précédents montrent que la distillation fractionnée ne permettrait guère cette différenciation, la quantité de terpène contenue dans l'essence étant très minime, 2 à 3 pour 100. Nous avons alors examiné comparativement l'action de l'acide sulfurique sur l'essence naturelle et sur le salicylate de méthyle. En mettant dans un tube à expérience 5<sup>cc</sup> de salicylate de méthyle ou d'un des fractionnements bien desséché et versant dessus volume égal d'acide sulfurique, on ne constate pas d'élévation de température, et l'éther se colore faiblement en jaune, on ne constate même aucune coloration dans la partie distillant au-dessus de 222°.

En opérant de la même manière avec l'essence naturelle et surtout avec le produit de celle-ci passant de 220 à 222°, c'est-à-dire contenant le terpène appelé Gaulthérylène, on voit la température s'élever d'une façon notable et le mélange se colorer immédiatement en rose, puis en rouge vineux qui, à la longue, fonce de plus en plus jusqu'au rouge brun.

La réaction est beaucoup moins nette avec la partie distillant au-dessus de 222°.

Cet essai est le vrai moyen de différencier les deux essences: naturelle et artificielle. Cette dernière ne doit pas s'échauffer et se colorer par mélange avec l'acide sulfurique.

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE, TOXICOLOGIE, CHIMIE.

## Pharmacie. Toxicologie.

Sur le mode d'action du chloral dans l'organisme vivant; par M. A. Belohoubek (1). — A l'heure actuelle, on n'admet plus guère, comme le prétendait Liebreich, que le chloral agit dans l'organisme en se décomposant en chloroforme et acide formique; l'organisme ne contient pas suffisamment d'alcali libre pour pouvoir décomposer de cette façon des doses médicinales d'hydrate de chloral.

Plusieurs théories ont été successivement proposées pour remplacer celle de Liebreich. L'auteur en donne une nouvelle fondée sur l'action des amines sur l'hydrate de chloral. Avec la potasse et l'ammoniaque en solutions aqueuses, l'hydrate de chloral donne du chloroforme, de l'acide formique et aussi de l'oxyde de carbone; ce dernier fait n'avait pas encore été constaté. En présence de solutions aqueuses, mêmes étendues d'amines primaires, comme l'éthylamine, le propylamine, le butylamine, on constate la formation de chloroforme, de carbylamine correspondante et d'oxyde de carbone, si l'on envisage les produits les plus importants; on n'avait pas jusqu'à présent signalé la production de carbylamine en partant de l'hydrate de chloral, au moyen de solutions aqueuses d'amine, en l'absence d'alcalis fixes et d'alcool.

Si la décomposition ainsi observée se fait déjà à la température ordinaire, il est bien évident qu'elle s'effectuera encore plus facilement à 37°, c'est-à-dire à la température normale du corps humain. Or, l'organisme con-

<sup>(1)</sup> Ueber die Einwirkung der Amine auf Chloralhydrat. Eine chemusche Erklärung der Wirkungsweise des Chloralhydrates im lebenden Organismus; Zeitschrift des Allgem österr. Apotheker-Vereines, n<sup>∞</sup> 4 et 5, 1898.

tient effectivement des amines et en particulier des amines primaires; les éléments nerveux présentent constamment une réaction alcaline.

. On sait que la plus grande quantité de l'hydrate de chloral ingéré passe à l'état d'acide urochloralique ou acide trichloréthylglycuronique, inactif au point de vue physiologique; on conçoit ainsi que les amines n'agissent que sur une très faible proportion du chloral ingéré et soient par là même en quantité suffisante pour pouvoir provoquer, aux dépens de ce dernier, dans l'organisme vivant, la formation de chloroforme, de carbylamines et d'oxyde de carbone.

Sur l'iodure d'amidon; par M. C. O. HARZ (1). — L'auteur a fait des recherches sur trois espèces d'amidon dans le but d'établir combien d'iode peuvent absorber ces amidons, soit à l'état cru, soit à l'état d'empois. Il a suivi la méthode suivante : on délaie 2<sup>gr</sup> d'amidon dans l'eau, on ajoute 25<sup>cc</sup> de solution normale d'iode au dixième, puis 20<sup>gr</sup> de sulfate de magnésie cristallisé; on étend à 500<sup>cc</sup> puis on laisse au repos pendant 24 heures.

On mesure alors un volume déterminé du liquide clair et on dose l'iode en excès à l'aide d'une solution normale au dixième d'hyposulfite de soude en se servant d'un peu d'amidon soluble comme indicateur.

Voici les résultats trouvés par l'auteur, ils sont exprimés par rapport à l'amidon anhydre :

| Amidon.                     | Iode absorbé p. 100. |
|-----------------------------|----------------------|
| Riz à l'état cru            | 6,44                 |
| — d'empois                  | 17,61                |
| Pomme de terre à l'état cru |                      |
| — d'empois                  | 20,86                |
| Blé à l'état cru            | 7,62                 |
| — d'empois                  | 20,72                |

Payen a donné comme formule de son iodure d'amidon: (C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>)<sup>10</sup>I, ce qui correspond à 7,2 p. 100 d'iode. Ce

<sup>(1)</sup> D'après Apotheker Zeitung, 1898, p. 260.

chiffre se rapproche de ceux qui ont été trouvés pour l'amidon cru. La formule de Mylius 4 [(C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>8</sup>)<sup>4</sup>I] + HI, exige une proportion d'iode beaucoup plus élevée, soit 19,6 p. 100. Elle se rapporterait à l'iodure obtenu avec l'empois.

Em. B.

La peptone des amandes douces; par M. E. Lemport (1). — Cette peptone a été préparée par l'auteur de la façon suivante : on fait avec les amandes douces mondées et de l'eau une émulsion qu'on laisse reposer pendant un jour. Au liquide décanté, on ajoute de l'acide picrique en excès pour précipiter les matières albuminoïdes (conglutine et émulsine). On filtre et on précipite la peptone avec de l'acide phosphotungstique. On lave le précipité avec de l'eau faiblement acidulée avec de l'acide sulfurique, après quoi on le triture avec de la baryte et de l'eau, ce qui met la peptone en liberté. On filtre et, dans le liquide filtré, on précipite l'excès de baryte à l'aide d'un courant d'acide carbonique. On porte à l'ébullition pour décomposer le bicarbonate de baryte qui est en solution: on filtre de nouveau et on évapore à siccité.

Le produit que l'on obtient ainsi se pulvérise facilement. Il se présente alors sous forme d'une poudre jaune insoluble dans l'alcool et dans l'éther mais soluble dans l'eau. La solution aqueuse précipite par le tannin et donne la réaction du biuret; elle dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

Le rendement, par ce procédé a été de 0,25 p. 100.

Em. B.

Sur la transformation des sels mercureux en sels mercureux en sels mercuriques (2). — La transformation des sels mercureux en sels mercuriques est considérée comme résultant presque toujours d'un phénomène d'oxydation.

D'après S. Hada, cette transformation doit être expli-

<sup>(1)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russland, XXXVI, p. 527, 1897.

<sup>(2)</sup> S. Hada. Chemical News, t. LXXIV, p. 277.

quée différemment suivant les circonstances dans lesquelles elle se produit. Ainsi, il y aurait lieu de considérer deux cas:

1º A la température ordinaire, et sous la pression normale, c'est un phénomène de dissociation qui peut être représenté par la formule générale suivante (R étant un élément ou un radical monovalent quelconque):

$$Hg^{2}R^{2} = HgR^{2} + Hg$$

Le mercure mis en liberté peut être séparé du sel mercurique ainsi formé en soumettant le mélange renfermant les éléments de la dissociation à une température de 40° dans le vide : le mercure se volatilise.

2º Lorsqu'on élève la température en même temps que la pression auxquelles le sel est soumis, par exemple en le chauffant avec de l'eau, en vase clos, à la température de 150°, en présence d'une atmosphère d'oxygène, c'est un phénomène d'oxydation qui a lieu; l'oxyde mercureux Hg²O passant à l'état d'oxyde mercurique HgO.

Ainsi donc, l'oxyde mercureux  $Hg^{2}O$  pourrait se changer en oxyde mercurique HgO tout aussi bien à la température et à la pression ordinaires par perte de mercure :  $Hg^{2}O = HgO + Hg$ , que dans des conditions particulières par absorption d'oxygène :  $Hg^{2}O + O = 2 HgO$ .

L'auteur a étudié particulièrement les sels oxygénés, nitrates, sulfates, phosphates, acétates, ces derniers sont ceux qui se prétent le plus facilement à l'étude de ces transformations.

E. Leidié.

Les alcaloïdes, les leucomaines et les ptomaines (Étude historique); par M. Louis Huart, pharmacien (Extrait) (1). — Méthode de M. Bruylants (2). — Instruit par une longue expérience, M. Bruylants a su tirer habilement parti des travaux de ses devanciers, élaguant les défauts des procédés en usage, tout en y introduisant d'heureuses

<sup>(1)</sup> Ann. de Pharm. de Louvain

<sup>(2)</sup> Annales de médecine légale. Affaire J. 1895, p. 117.

modifications : celles-ci portent surtout sur la manière de préparer la liqueur d'analyse.

Le viscère est broyé sous un léger filet d'alcool, et la bouillie obtenue, acidulée d'acide tartrique, est rendue fluide par addition d'alcool. Après avoir chauffé au bain d'eau, pendant vingt-quatre heures, de 50 à 60°, on exprime autant que possible et on reprend par de l'acool acidifié d'acide tartrique. Après digestion de vingt-quatre heures et expression, on renouvelle cette extraction une troisième et une quatrième fois. Les liquides mélangés sont laissés au repos pendant vingt-quatre heures, puis jetés sur un filtre lavé à l'alcool. On distille dans le vide à une température ne dépassant pas 40 à 45°. Le résidu aqueux, après vingt-quatre heures de repos, est débarrassé des graisses par filtration au papier mouillé, puis concentré de nouveau par distillation dans le vide.

Au cours de la concentration, on précipite une partie de l'acide tartrique par addition de tartrate neutre de potasse et on sépare la crème de tartre par filtration.

Les liquides aqueux sirupeux sont évaporés jusqu'à extrait fluide, à une température non supérieure à 50°. Cet extrait est mélangé de sable quartzeux pur et séché.

Le résidu pulvérisé est épuisé à chaud par de l'alcool fort et le nouveau liquide alcoolique, filtré après repos de vingt-quatre heures, est évaporé dans le vide, jusqu'à disparition d'alcool. L'extrait obtenu est repris par de l'eau distillée. Après filtration, on agite à deux reprises avec la pétroléine, qui n'enlève aucun principe alcaloïdique (sauf la capsicine et des traces de pipérine), mais débarrasse la liqueur de presque toute la matière grasse.

Cette liqueur est alcalinisée par le bicarbonate de soude, et épuisée à quatre reprises par l'éther. On distille, et le résidu aqueux, acidulé d'acide tartrique, est traité par les dissolvants de Dragendorff. Ce même traitement est également effectué en solution alcaline.

Grâce aux nombreuses et minutieuses manipulations préliminaires, on dispose, après le traitement par la pétroléine, puis par l'éther en grande quantité, d'une liqueur bien conditionnée pour subir l'action des dissolvants carbonés. Elle est, en effet, débarrassée des matières étrangères, des substances grasses, albuminoïdes, qui produisent ces émulsions si laborieuses, signalées dans la méthode de Dragendorff.

IMPORTANCE DES PTOMAINES DANS LES EXPERTISES CHIMICO-LÉGALES. — L'importance des ptomaïnes dans les recherches toxicologiques repose sur les faits suivants :

- 1) Les ptomaines sont des alcaloides au même titre que les bases végétales.
- 2) Leur présence est constante dans les produits de la putréfaction, surtout dans les viscères conservés depuis huit à vingt jours, aux températures moyennes.
- 3) Certaines réactions des ptomaines présentent une similitude déconcertante avec celles qui caractérisent quelques alcaloïdes végétaux. Parfois les réactions propres à certains alcaloïdes (par exemple : la nicotine et la cicutine), se confondent, pour ainsi dire, avec celles des bases cadavériques.
- 4) Enfin certains alcaloïdes (par exemple : la muscarine), peuvent être rangés indifféremment, parmi les bases végétales, physiologiques ou pathologiques, sans que l'analyse la plus minutieuse puisse en déterminer la véritable origine.

ÉTUDE DES MOYENS PROPRES A ÉVITER LES ERREURS. — I. Avant l'opération. — Le chimiste expérimenté ne doit négliger aucun moyen pour éviter ou éliminer les ptomaines et, dès le premier moment de l'autopsie, sa prévoyance doit être en éveil. De là les précautions suivantes:

A) Séparation absolument nécessaire des viscères en cinq groupes : 1º l'estomac et son contenu; 2º l'intestin et son contenu; 3º le foie, le sang qui s'en écoule, la rate, les reins; 4º les poumons et du sang; 5º de l'urine.

L'examen de chaque groupe doit être fait séparément, et accompagné d'un rapport spécial, de telle sorte qu'une recherche chimico-légale comporte, en réalité, cinq analyses approfondies. Outre des raisons étrangères à ce sujet, la séparation en cinq groupes s'impose pour les raisons suivantes :

- a) Les fermentations sont différentes suivant les organes. donc les ptomaines seront différentes, suivant les viscères putréfiés dans lesquelles elles ont pris naissance;
- β) Certains poisons se localisent dans tels organes, plutôt que dans tels autres. L'expert perdrait donc l'avantage de ces indications si tous les viscères étaient mélangés;
- γ) Si l'on opère sur tous les organes, les difficultés que présente la purification de la base extraite sont telles, que la strychnine elle-même se refuse à cristalliser;
- δ) Enfin il est une dernière considération d'une importance capitale : dans les intestins, la présence des ptomaines est constante; au contraire, dans l'estomac, les bases cadavériques n'existent pas de suite après la mort. Leur apparition dans ce dernier organe ne se manifeste qu'après la disparition de la réaction acide, c'est-à-dire un temps assez long après l'inhumation.

C'est ainsi que dans l'affaire J. l'estomac du cadavre d'A. A., exhumé neuf jours après décès, présentait une réaction encore franchement acide (1). Aussi le rapport constate-t-il l'absence de ptomaïnes (2). Est-il nécessaire d'insister sur tout le parti que le chimiste peut tirer de cette absence de ptomaïnes dans l'estomac acide, alors que ces bases existent régulièrement dans les intestins?

B) L'expert a toujours soin de vérifier la pureté absolue des dissolvants qu'il doit employer. Ces liquides, pris dans le commerce, renferment des impuretés et notamment des bases pyridiques.

Chacun des dissolvants doit donc être scrupuleusement analysé avant l'usage, afin de ne pas introduire soi-même, dans les organes suspects, des substances pouvant donner lieu à des méprises.

II. Pendant l'opération. - Il est un point bien établi :

<sup>(1)</sup> Bruylants et Druyts, Annales de médecine légale, 1895, p. 118.

<sup>(2)</sup> Ibid., pp. 127, 133.

c'est que, si certaines ptomaines brutes, complexes ont fourni des réactions comparables à celles de plusieurs alcaloïdes végétaux, il n'en est plus de même des bases purifiées. Il y a donc là une différence capitale, dont on doit profiter. Voici comment cette purification peut se faire.

III. Après l'opération. — Supposons que l'expert-chimiste retire des viscères une substance alcaloïdique — donc précipitant par le réactif de Bouchardat. — Admettons l'hypothèse d'un alcaloïde végétal, mélangé à une ptomaine.

On contatera la présence de cette dernière, en étalant la substance sur un verre de montre et en l'exposant, sous une cloche, aux vapeurs d'acide chlorhydrique : il y a production d'une coloration rouge ou rouge-violacée.

Comment éliminer la base cadavérique et purifier en même temps l'alcaloïde végétal?

Les ptomaïnes sont fort oxydables. L'évaporation les décompose déjà, et les transforme en produits difficilement solubles dans l'eau acidulée. De plus l'acide chlorhydrique fumant, qui laisse les alcaloïdes végétaux intacts, résinifie, au contraire, les ptomaïnes.

On utilise ces données, en opérant comme suit :

La substance est traitée par l'acide chlorhydrique fumant. On évapore au bain-marie, puis l'on reprend par l'eau distillée, qui enlève le chlorhydrate d'alcaloïde et laisse comme résidu une première partie de ptomaîne résinifiée. On répète ce traitement plusieurs fois, jusqu'à ce que l'alcaloïde soit assez purifié pour produire des réactions nettes et caractéristiques.

M. Bruylants a employé, avec succès, le procédé ciaprès: Le résidu est dissous dans de l'eau légèrement acidulée d'acide acétique. Le résidu brunâtre, lavé à l'eau, donne avec le réactif de Fræhde, une coloration brunfoncé. La solution jaunâtre ainsi obtenue est filtrée, traitée à deux reprise par de l'alcool amylique froid, puis alcalinisée au bicarbonate sodique et épuisée à quatre reprises par de l'alcool amylique chaud.

Les liqueurs amyliques sont réunies, évaporées au quart, traitées à deux reprises par quelques gouttes d'eau distillée et évaporées à siccité. Le résidu, encore coloré, a été repris par de l'eau acidulée d'acide acétique, et la solution, traitée par quelques gouttes de sous-acétate de plomb, a été mise au repos pendant vingt-quatre heures. Le produit de la réaction a été séparé par filtration, le précipité lavé à l'alcool, et cette liqueur de lavage, ajoutée à la solution filtrée, est traitée par un excès d'H<sup>2</sup>S, filtrée évaporée en partie au bain-marie et desséchée sur SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> concentré.

La purification doit être poussée aussi loin que possible. Théoriquement, on pourrait même obtenir un produit absolument pur, en multipliant les traitements. Mais on perd, évidemment, chaque fois, une partie de l'alcaloïde; or la quantité de toxique dont on dispose est d'ordinaire si minime, que le nombre de purifications est forcément limité.

La séparation des ptomaînes n'est donc jamais absolue. Ne va-t-il pas en résulter un trouble dans les réactions caractéristiques? En d'autres termes, les réactions distinctives de certains alcaloïdes ne sont-elles pas altérées au point de devenir douteuses?

Considérons l'expert placé dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire n'ayant pas la moindre indication sur laquelle il puisse se guider; les symptômes qui ont précédé la mort n'ont pu être observés; l'autopsie n'a relevé aucune lésion caractéristique.

Les viscères renferment-ils une substance toxique, ou encore une substance capable, soit de provoquer des accidents, soit de déterminer la mort.

L'expert pourra déterminer la quantité totale de toxique, mais il se gardera bien d'en tirer un argument quelconque, ou encore d'émettre des considérations étrangères à ses fonctions.

(A suivre.)

Disparition de l'empoisonnement saturnin par la substitution partielle de l'acide métastannique à la potée d'étain dans le polissage du cristal; par M. L. Guéroult, directeur de la verrerie de Folembrav (Aisne). - L'auteur a publié en 1891 une série d'observations sur les résultats favorables qu'il avait obtenus à la cristallerie de Baccarat, par la substitution partielle de l'acide métastannique à la potée d'étain ordinaire pour le polissage du cristal. Il rappelle qu'avant l'emploi de l'acide métastannique, en soixante-dix-neuf mois, de novembre 1884 à juillet 1891, sur 200 tailleurs de cristaux il y eut, à Baccarat, 39 malades, dont plusieurs avec récidives. Un succomba : 4 furent empêchés dans leur travail, de sept mois à quatre années, par suite de paralysie saturnine; 34 firent en tout 1.333 journées de maladie à l'hôpital. Au contraire, du 1er juillet 1891, date où fut employée la nouvelle potée, à novembre 1892, c'est-à-dire en dix-huit mois, on ne put constater, à la cristallerie, où se faisait l'expérience, un seul cas d'intoxication saturnine sur les ouvriers tailleurs de cristal.

Après six ans et demi le succès est resté complet.

Le produit primitif (potée d'étain ordinaire) contenait 62 p. 100 de plomb. Le produit substitué n'en contient plus que 20 p. 100, et il est difficile d'abaisser davantage le taux du plomb par addition d'acide métastannique, celui-ci adhérant alors trop fortement au cristal après polissage.

Il est bien remarquable (1) de constater que, quoique encore plombifère, la nouvelle potée est devenue entièrement inoffensive ainsi que le constate la lettre suivante de M. le D<sup>r</sup> J. Schmitt, médecin de la cristallerie de Baccarat, qui confirme ces faits:

• Je n'ai pas eu à constater depuis 1891, c'est-à-dire depuis six ans et demi que vous avez substitué la nouvelle potée à l'ancienne, un seul cas d'intoxication saturnine chez les tailleurs de cristaux : ce résultat peut n'avoir rien de bien surprenant chez les tailleurs qui n'avaient jamais été intoxiqués, mais il est absolument

<sup>(1)</sup> On peut même dire que ce fait est bien surprenant.

remarquable que je n'aie jamais eu à constater un accident aigu chez les anciens saturnins.

- « Plus de paralysies saturnines, relativement fréquentes autrefois, et, en général, plus de symptômes d'empoisonnement sous aucune forme.
- « Bien entendu, nous avons toujours des artério-scléreux, des emphysémateux et, chez beaucoup, des indices de sénilité prématurée, mais ces lésions ont surtout pour cause l'alcoolisme et une hygiène défectueuse.»

Sur l'absorption cutanée de l'iode, de l'iodoforme, de l'iodure d'éthyle et du salicylate de méthyle; par MM. G. Linossier et M. Lannois (Extrait). — Après un badigeonnage de teinture d'iode sur la peau saine, on trouve constamment une petite quantité de ce métalloïde dans l'urine. De nombreux observateurs l'ont dès longtemps démontré (Ménager, Rohrig, Rabuteau, Binz, etc.), il est facile de le vérifier, et on peut considérer ce fait comme acquis, malgré quelques expériences contradictoires (Braune, Ritter, Fleischer, Du Mesnil...). Il en est de même après l'application de coton iodé (Dechambre).

Quelle est la voie de cette absorption? L'iode, comme corps volatil, est-il capable de traverser la peau saine (Rabuteau)? La franchit-il grâce à la désorganisation de l'épiderme (Gubler)? ou bien pénètre-t-il par la voie pulmonaire comme on l'a prétendu pour le mercure (Merget), et d'autres corps volatils? Quelle est l'intensité de l'absorption? Est-elle suffisante pour qu'on puisse l'utiliser en thérapeutique?

De leurs études sur l'absorption cutanée du gaïacol et du salicylate de méthyle, MM. Linossier et Lannois ont conclu que la peau saine absorbe très facilement certaines substances (1).

Les corps qui se prêtent le mieux à l'absorption épidermique sont ceux qui, avec un point d'ébullition élevé.

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], III, 443, 1896; Linossier et Lannois, et même recueil [6], IV, 1896, 397; Guinard et le présent numéro, p. 422.

présentent dès la température ordinaire une certaine tension de vapeur. L'iode, bouillant au-dessus de 200°, et faiblement volatil dès la température ordinaire, réalise ces conditions, mais il présente en outre deux propriétés capables d'apporter un certain trouble dans le phénomène de l'absorption:

1º Il modifie l'épiderme;

2º Il contracte avec les substances albuminoïdes de la peau une combinaison, qui le fixe momentanément, et ne le livre à l'absorption qu'au fur et à mesure de la dissociation ou de la décomposition de la combinaison iodo-albumineuse.

Quelques expériences étaient donc utiles pour préciser les conditions de l'absoption.

Les auteurs ont appliqué à divers sujets, et sur différentes parties du corps, des badigeonnages de teinture d'iode, et ils ont dosé l'iode éliminé par l'urine à la suite de ces applications. Ils ont employé, d'une manière constante, 4<sup>ce</sup> de teinture d'iode du Codex pour chaque badigeonnage. Dans une première série d'expériences, la partie badigeonnée a été laissée à l'air libre; dans une seconde, elle a été recouverte d'une enveloppe imperméable de gutta-percha laminée. Pour le dosage, l'uriné était calcinée en présence d'un excès de soude, le résidu repris par l'acide sulfurique, l'iode mis en liberté par très peu d'azotite de potassium, extrait de la solution aqueuse par le chloroforme et dosé colorimétriquement.

La quantité minime d'iode, dans certaines des expériences, excluait tout autre procédé de dosage.

On a opéré aussi sur du coton iodé maintenu à distance.

Ils ont tiré de ces expériences les conclusions suivantes:

Après un badigeonnage abandonné à l'air libre, la quantité d'iode qui s'élimine par l'urine est minime et ne dépasse pas quelques milligrammes. Elle est très irrégulière. Parmi les influences qui la font varier, la principale semble être la facilité plus ou moins grande de l'évaporation. Ainsi, chez un sujet alité, c'est sur la poi-

trine que l'absorption est la plus faible; sur le dos elle atteint son maximum et elle est comparable à celle que l'on observe après un badigeonage enveloppé, et en effet les conditions sont à peu près les mêmes.

Après un badigeonnage enveloppé, l'absorption est beaucoup plus active : sept fois et même douze fois plus, dans des expériences comparatives sur le même malade. La quantité d'iode éliminée par l'urine a atteint, dans un cas, près du tiers de la quantité déposée sur la peau. Elle est aussi très irrégulière suivant les cas; on ne peut donc compter sur les badigeonnages, même enveloppés, comme moyen de faire une thérapeutique iodurée interne.

L'intensité bien plus grande de l'absorption, quand le badigeonnage est hermétiquement enveloppé, prouve bien que la peau est la voie principale de pénétration, et que la respiration des vapeurs diffusées ne joue qu'un rôle tout à fait secondaire.

La rapidité de l'absorption montre que la combinaison de l'iode avec la peau ne retarde guère la pénétration. C'est dans les premières heures que l'urine est la plus riche en iode.

Quel rôle joue l'altération de l'épiderme? La question est délicate, et, à coup sûr, l'iode se prête fort mal à la démonstration qui a été faite pour d'autres corps de la perméabilité de la peau saine pour certains médicaments. Au premier abord, il semble même qu'il existe une relation entre l'absorption et l'altération cutanée. C'est après les badigeonnages enveloppés que toutes deux sont le plus marquées. Nous ferons observer, toutefois, que la désorganisation de la peau paraît assez lente, et que l'absorption est le plus active pendant les premières heures, avant qu'elle soit appréciable à la vue, si bien que cette altération serait l'effet et non la cause du passage de l'iode, et qu'une fois constituée, elle semblerait plutôt un obstacle qu'une condition favorable à l'absorption.

Iodoforme et iodure d'éthyle. — Il résulte des précédentes recherches que toute combinaison iodée volatile

pourra être utilisée en vue d'introduire de l'iode dans l'organisme par la voie cutanée. Les auteurs ont vérifie le fait pour ces deux corps.

Donc, l'iode appliqué en badigeonnages est absorbé par la surface cutanée. Cette absorption, minime quand la partie badigeonnée est abandonnée à l'air libre, devient beaucoup plus active quand elle est hermétiquement enveloppée. Le maximum d'absorption a lieu au début de l'application.

L'altération superficielle de l'épiderme produite par la teinture d'iode, quand elle ne va pas jusqu'à la destruction de la couche cornée, semble plutôt agir comme un obstacle à l'absorption qu'en être la cause favorisante.

Même dans les conditions les plus favorables, cette absorption est trop irrégulière pour qu'on puisse utiliser les badigeonnages de teinture d'iode en vue d'une médication iodurée générale.

L'iodoforme, l'iodure d'éthyle sont absorbés par la peau saine; ce dernier corps en assez grande quantité pour pouvoir être utilisé, le cas échéant, en vue d'une médication générale iodurée.

MM. Linossier et Lannois sont revenus récemment sur les applications locales de salicylate de méthyle (1).

Au point de vue pratique, les auteurs avaient prévu que le salicylate de méthyle, se saponifiant dans le sang et s'y transformant en salicylate de soude, agirait comme ce dernier corps, tout en ayant sur lui l'avantage de ne pas irriter l'estomac et d'exercer, en dehors de l'action générale des salicylates, une action analgésique locale. C'est ce que l'expérience a vérifié.

Au point de vue des indications, dans le rhumatisme articulaire aigu, l'influence du salicylate de méthyle sur l'évolution de la maladie semble la même que celle du salicylate de soude (Lemoine). La douleur est plus vite calmée, de deux à six ou huit heures après l'application. mais peut reparaître au bout de douze heures, d'où l'indi-

<sup>(1)</sup> Ac. d. méd. [3], XXXIX, 22 mars 1898.

cation de pratiquer deux badigeonnages par jour. Le seul motif de préfèrer le salicylate de méthyle au salicylate de soude est l'intolérance des voies digestives. Dans une maladie générale infectieuse, comme le rhumatisme articulaire aigu, l'action locale du médicament est en effet peu importante; cela est si vrai que, pour éviter de remuer des articulations malades, on peut, sans modifier sensiblement les résultats, faire l'application sur un point quelconque, non douloureux de la surface cutanée.

Dans la plupart des formes subaigués, dans les poussées aigués des formes chroniques du rhumatisme, l'affection étant mieux localisée, le salicylate de méthyle offre, au contraire, sur le salicylate de soude, une supériorité marquée. C'est, dit M. Siredey, le médicament de choix. A l'action générale des salicylates, il joint une action locale, qui peut devenir prépondérante : quand plusieurs articulations sont atteintes, le soulagement se manifeste surtout, et parfois exclusivement, au niveau de l'articulation badigeonnée.

The second of the second of

Dans les rhumatismes infectieux (blennorragie, scarlatine, érythème noueux), l'action est le plus souvent favorable, mais moins constamment que dans le rhumatisme subaigu ou chronique. Il est utile de recourir à des doses élevées (Siredey).

Dans les arthrites goutteuses, le salicylate de méthyle est un des meilleurs calmants de la douleur.

Contre les névralgies et névrites, il a été employé souvent avec succès; les observations de sciatique traitées par le salicylate de méthyle sont déjà nombreuses et concluantes. On a réussi également dans les névrites des typhiques, des tuberculeux, des alcooliques; on l'a essayé avec un bon résultat dans un cas de zona (Chambard-Hénon).

Enfin, comme analgésique, le salicylate de méthyle a rendu des services dans beaucoup d'affections douloureuses. On a obtenu quelques succès contre les douleurs fulgurantes du tabes, pseudo-névralgies du mal de Pott, points pleurétiques des tuberculeux (Siredey).

Enfin, Duquaire a utilisé les propriétés de pénétration du salicylate de méthyle pour poursuivre le gonocoque dans l'épaisseur de la muqueuse urétrale. Jouin a publié quelques bons résultats obtenus dans l'endométrite, surtout blennorragique.

La dose de 4sr a été portée par M. Lemoine jusqu'à 24st dans le rhumatisme articulaire aigu; mais cet auteur même a considéré cette proportion comme inutile. 12<sup>st</sup> lui ont toujours paru suffisants. Par contre, M. Siredey a employé avec succès, dans les rhumatismes chroniques, des quantités moins fortes (2 à 3<sup>gr</sup>). Cela prouve que les doses peuvent varier dans une large mesure, puisque de très faibles ont pu, dans certains cas, se montrer suffisantes, et que de très fortes ont été sans inconvénient. Dans la pratique, on pourra débuter par des doses faibles, mais ne déclarer le médicament inutile qu'après les avoir sensiblement augmentées. 46° peuvent être admis comme une dose moyenne généralement suffisante dans les rhumatismes subaigus et chroniques. Dans le rhumatisme articulaire aigu, dans les rhumatismes infectieux, on devra la porter à 8<sup>gr</sup> et même à 12<sup>gr</sup>.

Quelques cliniciens ont substitué au salicylate de méthyle l'essence de Wintergreen naturelle, qui renferme 90 p. 100 de ce corps. Il n'y a à cette substitution que des inconvénients. L'essence de Wintergreen n'est pas un médicament toujours identique à lui-même; elle renferme des substances dont l'action physiologique est inconnue; son odeur est plus pénétrante, plus tenace, que celle du salicylate de méthyle pur; elle est parfois irritante pour la peau.

Dans ces derniers temps, plusieurs auteurs ont remplacé le badigeonnage enveloppé par l'application depommades au salicylate de méthyle; aucun ne s'est préoccupé de rechercher ce que devient l'absorption dans ces nouvelles conditions. MM. Linossier et Lannois avaient vu que, après l'incorporation de 4<sup>gr</sup> de salicylate de méthyle à 15<sup>gr</sup> de vaseline ou d'axonge, la quantité d'acide salicylique dans l'urine n'était plus que de 0<sup>gr</sup>,42; 0sr, 18; 0sr, 14, au lieu de 0sr, 8 à 1sr. Ils ont repris cette étude sur quatre malades semblant présenter des conditions identiques d'absorption cutanée (même taille, même âge, même couleur de cheveux, même aspect du tégument). Ils ont appliqué à trois d'entre elles, sur l'avant-bras gauche, une pommade renfermant 2sr, 50 de salicylate de méthyle incorporé à 30sr d'excipient, vaseline, axonge ou lanoline, et ils ont enveloppé hermétiquement le membre avec plusieurs feuilles de gutta-percha. La quatrième a reçu la même pommade à base de vaseline, mais sans enveloppement imperméable.

Les urines ont été recueillies après 24 heures, et l'analyse a donné les résultats suivants :

|                                | Volume   | Acide salicylique |               |
|--------------------------------|----------|-------------------|---------------|
| Nature de l'excipient.         | d'urine. | p. litre.         | p. 24 heures. |
| Pas d'excipient                | 1000     | 0,30              | 0,30          |
| Axonge                         | 1550     | 0,125             | 0,19          |
| Lanoline                       | 900      | 0,18              | 0,16          |
| Vaseline                       | 1030     | 0,14              | 0,15          |
| Vascline (sans développement). | 1700     | moins de          | 0,01          |

L'incorporation du salicylate de méthyle aux excipients habituels n'a, au point de vue de la commodité de l'emploi, aucun avantage. Les pommades à l'axonge et à la vaseline notamment sont fluides, difficiles à appliquer et à maintenir sur le membre en quantité suffisante. Quant à l'absorption, on voit qu'elle est diminuée dans une large mesure, quand on pratique l'enveloppement, et qu'elle est nulle si la pommade reste à l'air libre.

La nécessité d'un enveloppement hermétique n'est donc pas douteuse.

#### Chimie.

Sur la chaux vive; par M. Herzfeld (1). — Les principales conclusions des recherches de l'auteur sont les suivantes :

<sup>(1)</sup> Zeitschr. Rübenzucker-Industrie, 1897, p. 817; d'après Apotheker-Zeitung, 1897, p. 750.

1º Il existe vraisemblablement un hydrate de chaux à 1 molécule d'eau de cristallisation; mais il n'en existe pas qui renferme une proportion plus grande d'eau;

2° Pour dissoudre une partie de chaux (CaO), il faut : à 15°, 776 parties d'eau; à 20°. 813 parties; à 25°, 848; à 30°, 885; à 35°, 924; à 40°, 962; à 45°, 1.004; à 50°, 1.044; à 55°, 1.108; à 60°, 1.158; à 65°, 1.244; à 70°, 1.330; à 75°, 1.410; à 80°, 1.482 parties;

3° La température de décomposition du carbonate de chaux pur est située entre 900 et 950°. A cette température, tout l'acide carbonique se trouve expulsé en quelques heures; si l'on chauffe dans un courant d'acide carbonique, la décomposition n'est pas encore possible à 900°, mais elle est complète en une heure à 1.030°;

4º En ce qui concerne l'hydrate de chaux, il commence à se décomposer vers 470°, beaucoup plus bas par conséquent;

5° La chaleur spécifique de l'hydrate de chaux pure est 0,323, et dans la formation de 1<sup>gr</sup> d'hydrate de chaux, 151 calories deviennent libres; de telle sorte que la température maximale d'extinction de la chaux dans l'eau s'élève à 486°;

6° La chaux vive fond à 1.600-1.650° en donnant, dans l'espace de huit heures, une masse vitreuse se dissolvant lentement dans l'acide chlorhydrique et s'éteignant dans l'eau froide seulement en huit jours. Em. B.

Fabrication et propriétés du carborundum; par M. C.-A. Kokn (1). — Cette matière préparée dans une des usines électriques du Niagara se compose de :

| Coke           | 31,2 |
|----------------|------|
| Sable          | 54,2 |
| Sciure de bois |      |
| Sel marin      | 1.7  |

Le sel marin donne de la fusibilité et facilite les réac-

<sup>(1)</sup> Soc. chem. Ind, t. XVI, p, 863-868; 30, 11, 97.

tions; la sciure donne de la porosité et facilite le dégagement de CO. Son prix est descendu à 1 fr. 50 le kilog.

Blanchiment électrolytique. — Procédé Hermite (1). — M. Hermite électrolyse un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium; ce mélange peut dans certains cas particuliers être remplacé avantageusement par de l'eau de mer.

L'appareil consiste en une cuve en fonte possédant à la partie inférieure un tube perforé amenant le liquide. Les cathodes sont formées par des disques en zinc montés sur deux arbres parallèles tournant lentement. Les électrodes positives fixes sont placées entre les disques en zinc; elles sont formées par des cadres en ébonite supportant une ou plusieurs toiles métalliques en platine. Le liquide arrivant par en bas est en mouvement continuel et s'échappe par la partie supérieure de l'appareil.

Procédé Kellner (2). — M. Kellner part d'une solution de sel à 10 p. 100 et obtient des liquides contenant 1 p. 100 de chlore actif. Son appareil consiste en une boîte fermée dont les parois latérales sont munies de liteaux raînés et disposés en chicane. Dans ces liteaux se trouvent alternativement des plaques en charbons et en métal platiné servant d'électrodes. Le liquide entre par un des côtés de l'appareil, et en sort par la face opposée.

Production de l'hydrosulfite de soude. — M. Villon a proposé comme liquide décolorant une solution d'hydrosulfite de soude obtenue par l'hydrogénation directe des bisulfites au moyen de l'électrolyse.

L'appareil dans lequel se fait cette opération consiste en une cuve en bois de sapin divisée en deux compartiments au moyen d'une cloison poreuse en terre de

<sup>(1)</sup> Brevet anglais (1883), nº 5160, d'après Rev. de chim. indust.

<sup>(2)</sup> Brevet anglais, 10.200 (1892), d'après Rev. de chim. indust.

pipe. Dans chacun d'eux, sont disposées verticalement des plaques en charbon de cornue ou en cuivre doré.

Dans le compartiment négatif, on introduit une solution de bisulfite de soude à 35° B; dans le compartiment positif, de l'acide sulfurique au 1/10°. On refroidit les liquides à 0° et on fait passer le courant; au bout de vingt-quatre heures on obtient ainsi une solution saturée d'hydrosulfite de soude.

Recherche de l'huile de coton dans les huiles comestibles; par MM. Tortelli et R. Ruggeri. — L'action du nitrate d'argent sur l'huile de coton a été signalée par Becchi qui a proposé ce sel pour caractériser la présence de l'huile de coton dans les huiles comestibles. En opérant non pas sur les corps gras neutres, mais sur leurs acides gras, M. Millau est parvenu à rendre cette réaction plus nette, sans toutefois lui donner un caractère de certitude absolue, car il arrive que certaines huiles comestibles exemptes de coton réduisent le nitrate d'argent, tandis que d'autres, qui n'en renferment que de petites quantités, restent indifférentes à l'action du réactif.

MM. Tortelli et Ruggeri proposent une nouvelle modification de ce procédé, qui, au dire des auteurs, fait disparaître les caractères douteux de cette réaction et permet d'établir, en toute certitude la présence ou l'absence de cette huile. Il faut, à cet effet, opérer non plus sur les acides gras totaux, mais seulement sur les acides liquides. La séparation s'effectue en formant les sels de plomb et traitant par l'éther qui dissout seulement les sels de plomb des acides liquides. Ceux-ci sont décomposés par l'acide chlorhydrique et, les acides liquides, mis en liberté, sont lavés à l'eau et soumis à l'action du nitrate d'argent.

Voici les proportions qu'il convient d'employer et le détail du mode opératoire :

Dans un ballon de 250<sup>cc</sup>, on place 3<sup>gr</sup> d'huile, 30<sup>cc</sup> d'une solution alcoolique de potasse (potasse 60<sup>gr</sup>, alcool à 90°,

1.000cc), on ferme par un bouchon traversé d'un tube de 70° de long, courbé à angle obtus et étiré à son extrémité supérieure, on chauffe au bain-marie pendant vingt minutes. On ajoute quelques gouttes de phtaléine et on neutralise exactement avec de l'acide acétique à 10 p. 100. Le savon de potasse est transformé en sel de plomb en le versant peu à peu dans une solution bouillante de 5er d'acétate de plomb dans 250° d'eau, et en agitant sans eesse. On refroidit dans un courant d'eau froide, en imprimant au vase un mouvement de rotation pendant dix minutes. On sépare le liquide que l'on jette et on lave trois fois les sels de plomb, solides, avec 200ce d'eau à 60-70°. On laisse refroidir, on enlève avec du papier buvard les gouttes d'eau adhérentes au sel fixé sur les parois du vase et on traite par 100ce d'éther redistillé; par agitation le sel se détache, on recueille l'éther et l'insoluble dans un petit ballon qu'on chauffe au réfrigérant ascendant pendant vingt minutes, on refroidit dans l'eau froide ou la glace pendant trente minutes, on filtre l'éther sur un double filtre à plis et on le recueille dans un entonnoir à robinet dans lequel on verse aussi 60ce d'acide chlorhydrique à 10 p. 100. On agite fortement, puis, après quelques miuutes de repos, on sépare par décantation la couche aqueuse acide et le chlorure de plomb précipité. On recommence encore une fois cette opération, après quoi on lave deux fois avec 50ce d'eau distillée, en n'agitant pas trop pour éviter l'émulsion.

La solution éthérée est filtrée et l'éther distillé.

Le résidu est traité par 10<sup>cc</sup> d'alcool à 90° purifié et (1) 1<sup>cc</sup> d'une solution aqueuse d'azotate d'argent à 5 p. 100. Le

<sup>(</sup>i) Préparation de l'alcool pur. — Chausser pendant une heure, au réfrigérant à ressur, i litre d'alcool à 66° avec 3° d'azotate d'argent à 5 p. 100, puis distiller. Ajouter à cet alcool assez de permanganate de potasse pour qu'il devienne rosé d'une saçon persistante. Abandonner vingt-quatre heures en agitant de temps à autre, filtrer, ajouter au liquide 2° de potasse pure, saire bouillir deux heures au résrigérant à ressux, distiller et ramener à 90° avec de l'eau distillée.

tout est versé dans un gros tube à essais que l'on chausse à 70-80° dans un bain d'eau. En l'absence de coton, la gliqueur reste jaunâtre, mais, en présence de cette huile. Il se forme de suite une réduction qui est complète en peu de minutes. Dans ce cas, la solution devient d'abord jaune, rougeâtre, puis rouge, brune en même temps qu'elle se trouble.

On a pu, de cette façon, caractériser jusqu'à 1 p. 100 d'huile de coton dans un mélange.

Les auteurs signalent, comme ayant réduit le nitrate d'argent employé suivant le procédé Millau, ou ayant donné une réaction douteuse, des huiles d'olives pures de Grèce et d'Espagne (1).

Action des sulfites alcalins sur les sels chromiques; par M. A. Recoura. — Le composé complexe, qui prend immédiatement naissance quand on ajoute à un sel chromique un excès de sulfite de sodium, composé complexe dans lequel l'hydrate chromique est dissimulé, provient de la formation d'un sulfite basique de chrome qui s'unit avec un certain nombre de molécules de sulfite de sodium, nombre qu'il n'a pas été possible de déterminer, ce corps étant incristallisable. Mais ce composé n'est pas très stable et, pour qu'il puisse résister à l'action décomposante des réactifs qui tendent à précipiter l'hydrate chromique, il est nécessaire que la liqueur renferme un excès de sulfite de sodium.

<sup>(1)</sup> Ce procédé permet de concentrer la substance réductrice et par conséquent de donner plus de sensibilité à la réaction tout en éliminant un certain nombre de substances étrangères qui peuvent influencer la réaction, mais celle-ci reste inapplicable anx huiles qui, comme le lin, agissent sur les sels des métaux précieux, de sorte que, dans ce cas, le procédé que M. Halphen a fait connaître reste seul applicable et sa sensibilité peut être accrue aussi par concentration du principe actif, mais d'une façon plus simple grâce à l'emploi des sels de zinc (Journ. de pharm. et de chim. [6], VI, 390, 1897).

# ACADÉMIE DE MÉDECINE

La cirrhose des buveurs et le plâtrage, par M. Alf. Riche (1).

Je vous demande la permission de vous soumettre quelques observations sur une question de médecine, la cirrhose des buveurs, soulevée par M. Lancereaux, et discutée contradictoirement par M. Vallin et M. Laborde.

Les deux points de l'argumentation de M. Lancereaux sont :

- 1º La cirrhose hépatique est engendrée par les excès de vin et non par l'abus des spiritueux;
- 2º Les sels de potasse et surtout les sulfates sont la cause de la cirrhose des buveurs de vin.
- I. Examinons d'abord la seconde de ces conclusions :

M. Roché, médecin du département de l'Yonne, affirme que la cirrhose ne s'observe pas chez les habitants des campagnes où l'on consomme surtout du cidre et de l'eaude-vie de marc, tandis qu'elle est fréquente chez les ouvriers des viles qui boivent des vins blancs acides du pays ainsi que des apéritifs.

La statistique, donnée par M. Lancereaux lui-même, n'est pas favorable à sa thèse, car les vins des bords du lac de Genève, ceux d'Anjou, de la Vendée, du pays nantais, où il signale la fréquence de la cirrhose, ne sont pas plâtrés.

Une observation de M. le D' Berthet (du Croisic), qui porte sur la cirrhose, à l'époque de son internat à Nantes, est absolument topique; dans la presque totalité des cas, il s'agissait, dit-il, de buveurs de vins blancs, boisson locale exclusive à l'époque.

M. le D' Lejeune (de Meursault) écrit à M. Laborde que la cirrhose est commune dans cette région bourgui-

<sup>(1)</sup> Extrait du Bullet. de l'Ac. de médecine, séance du 22 mars 1898.

gnonne où le plâtage n'existe pas plus que dans les autres contrées du Centre; il ajoute que le vin blanc paraît plus actif que le rouge.

D'après M. Lancereaux, la cirrhose serait fréquente en Allemagne, en Angleterre, dans les pays à bière en un mot, et il l'attribue à la grande quantité consommée qui amène l'ingestion d'une forte proportion de sels de potasse.

Je ne puis l'admettre, parce que la bière contient, par litre, 0<sup>er</sup>,10, 0<sup>er</sup>,15, 0<sup>er</sup>,20, rarement plus de sulfate de potasse; ce serait moins de 1<sup>er</sup> pour un homme qui boirait 4 litres de bière dans sa journée.

Il est regrettable que notre collègue n'ait pas été mis à même de donner, à l'appui de son opinion, une statistique de la fréquence de la cirrhose dans le Midi, où le vin a été si longtemps plâtré à haute dose et où il contient encore 1<sup>gr</sup> à 1<sup>gr</sup>,50 de sulfate de potasse par litre.

Ses observations portent sur le vin à Paris; d'après lui, ce vin, qui est ordinairement plâtré, renferme 4 à 6<sup>st</sup> de sulfate potassique par litre.

Cette affirmation, portée à votre tribune, a eu le retentissement ordinaire, et M. le D Barattier n'a pas hésité à dire, en citant son auteur, que le vin plâtré renferme 5 à 6 de de sulfate de potasse au litre.

De pareilles assertions, faites en toute bonne foi, je le reconnais, ont un grave inconvénient; elles jettent un discrédit, aussi fâcheux qu'immérité, sur notre industrie vinicole qui — comme tant d'autres d'ailleurs — subit une lutte difficile avec les exportations des vins d'Espagne et d'Italie à l'étranger, et surtout avec les imitations frauduleuses de nos divers crus préparées dans les officines allemandes.

C'est pourquoi je considère comme très utile de faire connaître des renseignements authentiques.

Une loi du 27 mars 1851 avait fixé à 2<sup>cr</sup> par litre le maximum de sulfate potassique qui serait toléré dans les vins plâtrés; on sait que les vins naturels renferment, au maximum, 1<sup>cr</sup> de ce sulfate.

Une circulaire du ministre de la justice, à la date du

27 juillet 1880, a rappelé cette loi qui n'avait pas été exécutée.

En 1888, l'Académie de médecine, consultée, sur un rapport très documenté de notre collègue, M. Marty, émit le vœu que le sulfate potassique ne dépassât pas la limite de 2<sup>gr</sup> au litre.

Enfin, après de nouveaux atermoiements, le gouvernement a promulgué, le 11 juillet 1891, une loi sur cette base. Cette loi (dite loi Griffe) porte :

La mise en vente des vins ordinaires et des vins de liqueur, surplâtrés de façon à contenir plus de 2<sup>gr</sup> de sulfate de potasse ou de soude par litre, est interdite.

Les déclarants peuvent provisoirement être admis à prendre possession des vins plâtrés au-dessus de 2<sup>gr</sup> à la condition qu'ils soient ramenés à la limite légale, ou moins, sous la surveillance du service des douanes.

On ne consomme guère en France que des vins nationaux ou d'origine espagnole, parce que les vins italiens ne jouissent pas des bénéfices du tarif minimum.

A la suite d'une mission officielle, en 1891, pour l'étude de la nature des vins d'Espagne, il a été analysé de nombrux vins espagnols à mon laboratoire du Ministère du commerce :

44 échantillons renfermaient moins de 1 gramme de sulfate.

| 9  |   |   | de 1 à 2 gramme |
|----|---|---|-----------------|
| 12 |   | _ | de 2 à 3 —      |
| 3  | _ | _ | de 3 à 4 —      |
| 5  | _ |   | de 4 à 5        |
| 3  | - | _ | de 5 à 6 —      |
| 1  |   | _ | 6 gr. 33.       |

L'état des choses s'était singulièrement amélioré déjà à cette époque, car en 1888, 1889 et 1890, les vins espagnols, analysés à ce laboratoire, se décomposaient ainsi :

|      | Moins 1 gr. | De 1<br>à 2 gr. | De 2<br>à 3 gr. | De 3<br>à 4 gr. | De 4 à 7 grammes.            |
|------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| 1888 | 47          | 37              | 30              | 23              | 5 sont à 5 grammes.          |
|      |             |                 |                 |                 | l est à 7 gr. 50.            |
| 1889 | 80          | <b>3</b> 9      | 23              | 31              | 28 sont de 3, 5 à 6 grammes. |
| 1890 | 89          | 40              | 25              | 6 <b>2</b>      | 36 sont de 4 à 5 grammes.    |
|      |             |                 |                 |                 | 36 sont de 5 à 6 grammes.    |
|      |             |                 |                 |                 | 10 sont de 6 à 7 grammes.    |

Il est juste d'ajouter que les vins qui nous arrivent sont tous suspects et destinés à des coupages.

Depuis 1891, nous n'avons, pour ainsi dire, plus de vins plâtrés au-dessus de 2<sup>gr</sup>.

Les résultats suivants, que je dois à M. Magnier de la Source, à M. Jay et à M. Ch. Girard, directeur du laboratoire municipal, à M. Sanglé-Ferrière et à M. Portes. confirment et complètent mes résultats.

M. Magnier de la Source. — Les vins de consommation courante à Paris, n'ont jamais renfermé, en moyenne, plus de 2<sup>gr</sup>,50 de sulfate de potasse avant la loi de 1891.

Depuis cette époque, la moyenne est tombée à 187,40 environ. Les vins du Midi plâtrés le sont de 187,60 à 287. L'année dernière, sur 396 échantillons, analysés à la requête du Parquet de Paris, 11 vins seulement étaient plâtrés au-dessus de 287.

M. Jay. — Du 1<sup>er</sup> janvier au 31 mai 1892, il a été analysé 768 vins :

624 n'étaient pas plâtrés.

135 étaient plâtres de 1 à 2er,

9 — au-dessus de 2gr.

Du 1° septembre 1897 au 1° février 1898, sur 837 vins:

474 n'étaient pas plâtrés,

316 l'étaient de 1 à 25.

46 — 3 à 4gr.

Laboratoire municipal. — En 1889, sur 6.450 vins:

85 étaient plâtrés au-dessus de 28°.

La proportion moyenne de sulfate a été de 3°,50; 4 à 5 p. 100 de ceux-ci au maximum atteignaient 5 à 6°. En 1897, sur 8.325 vins:

85 étaient plâtrés au-dessus de 25.

La moyenne de sulfate, dans ceux-ci, était de 2<sup>gr</sup>,40 et un seul a atteint 3<sup>gr</sup>.

M. Portes, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis.
— Sur 571 vins rouges, essayés en 1897 et 1898:

280 renfermaient moins de 1<sup>gr</sup> de sulfate,

248 — de 1 à 2<sup>gr</sup>,
42 — de 2 à 3<sup>gr</sup>,
1 — au-dessus de 3<sup>gr</sup>.

En conséquence, le vœu par lequel M. Lancereaux terminait sa communication a été comblé; la proportion de sulfate qui n'était que de 2 gr. 50 avant 1891, est descendue à 1 gr. 40 depuis la loi; nous sommes loin des 4 à 6 grammes!

Lorsqu'on se rapporte aux expériences publiées par M. Laborde, sur l'ingestion, par des chiens, de vin plâtré et de bisulfate de potasse (1); lorsque l'on voit que M. Lancereaux est arrivé, en mettant dans la nourriture de chiens, de lapins, de cobayes, sans en amener la mort, de 2 à 7 grammes par jour de bisulfate potassique pendant six à dix-huit mois, ce qui représenterait — comme l'a fait remarquer M. Vallin — 60 à 350 grammes de ce sel par jour pour un homme, on est en droit de penser qu'il est peu de matières aussi faiblement toxiques.

Que sont ces quantités, même réduites à la moitié, au quart, comparées à celles qui existent dans deux et trois litres de vin, même avant l'application de la loi de 1891?

Si le sulfate de potasse était la cause réelle de la cirrhose du foie chez les buveurs de vin, on aurait vraisemblablement signalé une diminution de la fréquence de cette affection, depuis les sept années qu'une expérience se poursuit sur la population entière de toute la France.

Je crois pouvoir conclure des faits précèdents, que si le vin est susceptible de déterminer, par lui-même, une cirrhose hépatique, cet effet n'est pas attribuable aux sulfates alcalins qu'il contient en si minime proportion.

Il semble résulter, au contraire, des observations des

<sup>(1)</sup> Bull. de l'Acad. de méd, 2 et 19 octobre 1897.

docteurs Roché (de l'Yonne), Berthet (du Croisic), Lejeune (de Meursault), que l'acidité du vin paraît jouer un rôle dans la genèse de la cirrhose des buveurs. (A suivre).

### BIBLIOGRAPHIE

Traité pratique d'analyse chimique et microbienne des eaux d'alimentation; par MM. F. BAUCHER et G. DOMMERGUE (1...—1° Analyse chimique: Manuel pratique donnant exactement la méthode dite du Comité consultatif d'hygiène de France;

2º Analyse microbienne : Indications claires et précises sur les divers modes opératoires.

La fin des généralités donne une idée nette de l'opinion des auteurs, opinion très juste à notre avis.

Dans presque tous les cas, la chimie seule peut parfaitement révéler la souillure présente ou ancienne d'une eau; on peut dire qu'une eau riche en nitrate et très pauvre en oxygène libre est une eau malsaine, même si elle ne contient que peu de microbes La preuve chimique de la contamination d'une eau peut être faite également par l'évaluation de la chaux laissée par les matière fécales. Le dosage du chlore et des phosphates permettra de conclure à la présence de l'urine et des fumiers, quand la proportion dépassera le chiffre trouvé dans les eaux pures de la région.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces considérations générales relatives à la biologie des eaux. Ces notes écrites au laboratoire sont loin d'être toujours originales; mais elles offrent l'avantage de résumer fidèlement, souvent en les simplifiant, les méthodes employées par les chimistes de profession; et de donner les acquisitions bactériologiques les plus récentes ayant fait leurs preuves. On n'y trouvera pas la démonstation de la nécessité d'un matériel encombrant; mais plutôt la recommandation de l'emploi de méthodes simples, rapides et précises, capables de concilier la théorie et la pratique courantes et

<sup>(1)</sup> Petit livre de 104 pages.

pouvant être employées dans tous les laboratoires ordinaires de chimie.

Ainsi conçu, nous pensons que ce travail peut rendre des services aux médecins, pharmaciens, vétérinaires, hygiénistes, ingénieurs et municipalités qui ont à étudier et à résoudre le grave problème de l'approvisionnement d'une ville en eau potable.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, 4 avril 1898. — M. Délépine: Isoquinoléine et tétrahydroisoquinoléine, thermochimie. — L. de Saint-Martin: Sur le dosage de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air et dans le sang. — G. Denigès: Combinaison obtenue avec l'azotate de mercure et le triméthylcarbinol. — Bordas, Joulin et de Raczkowski: Sur les microrganismes des vins dits lournés.

12 avril 1898. — Berthelot: Observations relatives à l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone et à l'influence chimique de la lumière. — M. Sk. Curie: Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. — G. André: Combinaisons de la pyridine et de la triméthylamine avec les acides formique et acétique.

### NÉCROLOGIE

# Mort du professeur DRAGENDORFF

Les journaux pharmaceutiques allemands annoncent la mort du professeur George Dragendorff. Né à Rostock en 1836, Dragendorff avait commencé sa carrière scientifique en 1860 comme assistant du professeur Fr. Schultze. En 1862, il quitta sa ville natale pour Saint-Pétersbourg où il remplit pendant deux ans les fonctions de rédacteur à la Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. En 1864, il fut nommé directeur de l'Institut pharmaceutique de l'Université de Dorpat et professeur ordinaire de pharmacie. Il travailla là pendant près de trente ans. Lors de la transformation de l'Université de Dorpat en Université russe, l'enseignement devant se faire en langue russe, il quitta cette ville et revint à Rostock où il est mort dans la nuit du 7 au 8 avril d'une maladie de cœur.

Dragendorff était membre correspondant d'un grand nombre de Sociétés scientifiques et, en particulier de la Société de Pharmacie de Paris. Em. B.

# LISTE DES MEMBRES

QUI COMPOSENT

# LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

# MEMBRES RÉSIDENTS

|                      | MINDUIGHT CHINDING                         |
|----------------------|--|
| DATES                |  |
| de la<br>nomination. | NOMS ET ADRESSES.                          |
| _                    | _  |
| 1860                 | Adrian, 11, rue de la Perle.               |
| 1864                 | P. Vigier, 70, rue du Bac.                 |
| Janvier 1865         | Delpech, 23, rue du Bac.                   |
| Mars 1865            | Marcotte, 90, rue du Faubourg-Saint-Honord |
| Janvier 1868         | Planchon, 4, avenue de l'Observatoire.     |
| Juillet 1868         | Guichard, 24, rue de la Bourgogne, Meudon. |
| 1869                 | Jungsleisch, 74, rue du Cherche-Midi.      |
| - 1870               | Petit, 8, rue Favart.                      |
| Mars 1872            | Duquesnel, 6, rue Delaborde.               |
| Avril 1872           | F. Vigier, 12, boulevard Bonne-Nouvelle.   |
| Août 1872            | Fr. Wurtz. 41. boulevard des Batignolles.  |
| Janvier 1876         | Yvon, 26, avenue de l'Observatoire.        |
| Mars 1876            | Boymond, 154, boulevard Haussmann.         |
| Octobre 1876         | Marty, 10, avenue Bosquet.                 |
| <b>— 1878</b>        | Bougarel, 106, rue d'Assas.                |
| Avril 1879           | Julliard, 72, rue Montmartre.              |
| Juin 1879            | Prunier, Pharmacie contrale des hôpitaux.  |
| Août 1879            | Champigny, 19, rue Jacob.                  |
| Déc. 1879            | Chastaing, hòpital de la Pitié.            |
| Janvier 1880         | Landrin, 21, rue Simon-Lefranc.            |
| Février 1880         | Portes, hopital Saint-Louis.               |
| Mars 1880            | Leroy, 3, rue de Cluny.                    |
| Juin 1881            | Schmidt, 24, boulevard du Temple.          |
| Juillet 1881         | Crinon, 45, rue de Turenne.                |
| Nov. 1881            | Thibaut, 76, rue des Petits-Champs.        |
| Janvier 1882         | Lextreit, hopital Saint-Antoine.           |
| 1882                 | Schaeuffèle, 13, rue de Paris, à Livry.    |
| Déc. 1882            | Villiers, 30, avenue de l'Observatoire.    |
| Février 1883         | Bourquelot, hôpital Laënnec.               |
| <b>— 1883</b>        | Guinochet, hôpital de la Charité.          |
|                      |  |

DATES de la nomination.

#### NOMS ET ADRESSES.

Février 1883 Hogg, 62, avenue des Champs-Élysées.

- 1883 Leidié, hôpital Necker.

- 1883 Moissan, 7, rue Vauquelin.

Avril 1883 Quesneville, asile Sainte-Anne.

Mai 1883 Bouchardat, 108, boulevard Saint-Germain.

Avril 1884 Collin, 41 bis, rue de Paris, à Colombes.

Mai 1884 Sonnerat, 18, rue Gaillon.

Juin 1884 Preudhomme, 29, rue Saint-Denis.

Déc. 1884 Léger, hôpital Beaujon.

Janvier 1885 Grignon (Eug.), 2, rue Duphot.

Mars 1885 Rousseau, 54, rue de Rome.

Mars 1886 Viron, hôpital de la Salpétrière.

Mai 1886 Bocquillon, 2 bis, rue Blanche.

Juillet 1886 Beauregard, 49, boulevard Saint-Marcel.

Avril 1887 Patein, hôpital Lariboisière.

Février 1888 Grimbert, hopital Cochin.

Mars 1888 Thomas, 48, avenue d'Italie.

Juillet 1888 Morellet, 44, rue Sévigné.

Juillet 1889 Dumouthiers, 19, rue de Bourgogne,

Nov. 1889 Béhal, hôpital du Midi.

Déc. 1889 Berlioz, 7, rue de la Feuillade.

Déc. 1891 Lafont, Maternité.

Déc. 1893 Héret, hôpital Trousseau.

Dec. 1894 Villejean, hopital de l'Hôtel-Dieu.

Déc. 1895 Moureu, hospice de Villejuif.

Avril 1896 Lafay, 54, rue de la Chaussée-d'Antin.

Déc. 1896 Voiry, 1, boulevard de Courcelles.

Avril 1897 Sonnié-Moret, hôpital des Enfants-Malades.

Nov. 1897 Moreigne, 55, boulevard Pasteur.

# MEMBRES HONORAIRES

MM. Chatin.

Comar, 1886.

Hottot.

MM. Lebaigue. 1883.

Sarradin, 1895.

Vincent.

# MEMBRES ASSOCIÉS

MM. Berthelot, membre de l'Institut. Bornet, membre de l'Institut.

Gautier, membre de l'Institut.

Milne Edwards, membre de l'Institut.

# MEMBRES CORRESPONDANTS NATIONAUX

MM.

Albenque, à Rodez. Andouard, à Nantes. Anthoine, à Châteauroux. 1894. Arnould, à Ham. 1893. Aubin, à Marseille. Balland, à Paris. 1877. Bardy, à Saint-Dié. Barillé, à Marseille. 1893. Barthe, à Bordeaux. 1893. Béchamp, à Paris. 1890. Benolt, à Joigny. 1876. Bernhard, à Étrepagny. 1893. Bernou, à Châteaubriand. 1888. Boudier, à Montmorency. Bouvssonie, à Brives. Bretet, à Vichy. 1873. Bruneau, à Lille. 1892. Bürker, à Marseille. 1898. Capdeville, à Aix. 1887. Carette, à Orsay. 1893. Carles, à Bordeaux. 1873. Carpentier, à Saint-Quentin. 1889. Causse, à Lyon, 1894 Cazeneuve, à Lyon. 1877. Comère, à Toulouse. 1893. Corcil, à Toulon. 1896. Cotton, à Lyon. 1874. David, à Marseille. 1892. Denigés, à Bordcaux, 1895. Domergue, à Marseille. 1892. Dominé, à Paris. Duboys, à Limoges. 1878. Dupuy (Edm.), à Toulouse. 1887. Dupuy (B.), à Paris. 1888. Eyssartier, à Uzerches. Ferrer, à Perpignan, 1887. Fleury, à Nantes. 1876. Gascard, & Rouen. 1894. Gautrelet, à Paris. 1893. Gay, à Montpellier, 1888. Georges, à Bohain. 1882.

MM.

Gérard, à Lyon. 1887. Gérard, à Toulouse. 1892. Girard, à Belfort. 1892. Gonod fils, a Clermont-Ferrand. Gondard, à Lizy-sur-Ourcg. 1882. Grandval, à Reims. 1881. Guinon, à Châteauroux. Gury, à Paris. Hardy, à Fougères. 1872. Hérail, à Alger. 1890. Huguet, à Clermont-Ferrand. 1888. Jacquemin, à Nancy. 1888. Lacour, au Mans. 1831. Lacroix (Antoine), à Màcon. Lajoux, à Reims, 1881. Lamothe, à Garlin. Lebeuf, à Bayonne. 1871. Lepctit, à Caen. Leprince, à Paris. 1888. Lieutard, à Marseille. Lotar fils, à Lille. Mallat, à Beauregard. 1895. Magnes-Lahens, à Toulouse. Magen, à Agen. Masse, à Vendôme. 1886. Monceaux, à Auxerre. Mordagne, à Castelnaudary. 1887. Nardin, à Belfort. 1893. Pannetier, à Commentry. 1896. Patrouillard, à Gisors. 1876. Planchon (Louis), à Montpellier. 1892. Planchud, à Forcalquier. 1877. Prothière, à Lyon. 1895. Rabot, à Versailles. Rabourdin, à Orléans. Raby, à Moulins, 1887. Rambaud, à Poitiers. 1892. Régis, à Carcassonne. 1896. Rœser, à Tunis. 1892. Roman, à Lyon. 1894. Schmidt, à Lille. 1875.

MM.

Schlagdenbauffen, à Nancy. 1876. Simon, à Lyon. 1888. Turié, (?). 1895. Vaudin, à Fécamp. 1892. MM.

Verne, à Grenoble. 1892 Vidal, à Ecully. Vizern, à Marseille. 1892.

# MEMBRES CORRESPONDANTS ÉTRANGERS

### Allemagne.

MM.

Giorgino, à Colmar. Liebreich, à Berlin. 1893. Marggraff, à Berlin. 1867. Merck (senior), à Darmstadt. MM.

Mielck (W.-H.), à Hambourg. Rammelsberg, à Berlin. Schaer, à Strasbourg. 1893. Schmidt (Ernest) Marbourg. 1893.

#### Amérique du Sud.

Sanpaïo, à Saint-Paul (Brésil). 1889.

#### Autriche.

Bélohoubeck, à Prague. 1898. Fragner, à Prague. 1892. Waldheim (Shurer von), à Vienne. 1867. Vogl, à Vienne.

# Belgique.

Derneville, à Bruxelles. 1895. Duyk, à Bruxelles. 1898. Gille, à Bruxelles. 1867. Lalieu, à Saint-Hubert. 1881. Ranwez (F.), à Louvain. 1898.

# Grande-Bretagne.

Attfield, à Londres. 1867. Carteighe (J.), à Londres. 1867. Griffith, à Dublin. 1876. Redwood, à Londres. 1867.

#### Danemark.

Möllor, H. J. à Copenhague.

Schleisner, à Copenhague. 1867.

#### Espagne.

MM.

#### MM.

Figueroa de (Dolorès), à Cuba. 1888. Ferrari (Don Carlos), à Madrid. 1867. Figueora de (Eloïse), à Cuba. 1888. Ruis del Cerro, à Madrid. 1867. Iniguez (Francisco), à Madrid. 1888. Vasquez, à Santiago. 1876.

#### États-Unis.

Faber (John), à New-York. 1867. Remington (Jos.), à Philadelphie. 1893. Jenkins (Thomas), à New York. 1867. Rice (Charles), à New York. 1898.

#### Hollande.

De Vrij (J.-E.), à La Haye.

#### Italie.

Cerisolle, à Turin. 1867. Luigi d'Emilio, à Naples. 1885. Mosca, à Turin. 1867. Pavesi, à Milan. 1867. Vitali, à Bologne. 1894.

#### Portugal.

Andrade, à Porto. 1874. Estaccio, à Lisbonne. 1884. Forrera da Silva, à Porto. 1892.

#### Roumanie.

Toricscu, à Bucharest. 1892.

#### Russie.

Davidof (D.), à Varsovie. 1898. Tikomirof à Moscou. 1893.
Poehl (Al.), à Saint-Pétersbourg. 1898. Wetterholz, à Saint-Pétersbourg. 1898.
Trapp (D<sup>r</sup> von), à Saint-Pétersbourg.

### Suède et Norvège.

Tisell, à Stockholm. 1867.

#### Suisse.

Keller, C. C., à Zurich. 1898. Studer, à Berne. 1867.

Tschirch, à Berne. 1893.

#### Turquie.

Apery, à Constantinople. 1891. Panas, à Smyrne. 1887. Bonkowski, à Constantinople. 1898.

## COMPOSITION DU BUREAU

DE LA

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

DEPUIS L'ANNÉE 1824

| Années.       | Présidents (1).   | Secrétaires annuels. | Secrétaires<br>généraux. | Trésoriers (2). |
|---------------|-------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|
| 1824          | Laugier.          | Boutron.             | Robiquet.                | Moringlane.     |
| 1825          | Boullay.          | Blondeau.            | Henry.                   | _               |
| 18 <b>2</b> 6 | Robiquet.         | Robinet.             |                          |                 |
| 1827          | Pelletier.        | Guibourt.            |                          | Martin.         |
| 1828          | Boudct neveu.     | Bussy.               | Robiquet.                |                 |
| 1829          | Sérullas.         | Dublanc jeune.       |                          | _               |
| 1830          | Virey.            | Soubeiran.           | _                        |                 |
| 1831          | Lodibert.         | Henry fils.          |                          |                 |
| 1832          | Robinet.          | Lecanu.              |                          |                 |
| 1833          | Bajet.            | Chevallier.          | · ·                      | _               |
| 1834          | Chéreau.          | J. Pelouze.          |                          | _               |
| 1835          | Reymond.          | Cap.                 |                          | _               |
| 1836          | Bussy.            | F. Boudet.           |                          |                 |
| 1837          | Dizé.             | Vallet.              |                          |                 |
| 1838          | Cap.              | Dubail.              |                          |                 |
| 1839          | Fauché.           | Hottot.              |                          | _               |
| 1840          | Soubeiran.        | Vée.                 | Robiquet. Soubeiran.     | } -             |
| 1841          | Guibourt.         | Quévonne.            | _                        |                 |
| 1842          | Pelouze.          | Desmarcst.           |                          | Tassard.        |
| 1843          | Boutron-Charlard. | Foy.                 | _                        | _               |
| 1844          | Bonastre.         | Bouchardat père      |                          |                 |
| 1845          | Frémy père.       | Mialhe.              | -                        |                 |
|               |                   |                      |                          |                 |

<sup>(1)</sup> Le président de chaque année étant le vice-président de l'année précédente, les noms de ceux-ci n'ont pas eu besoin d'être portés.

Avant 1866. . . Réveil. De 1866 à 1875. Baudrimont. De 1876 à 1890 Fr. Wurtz. Depuis 1891. . Schmidt.

Enfin, le poste de secrétaire général-adjoint a été créé en 1891 et est occupé depuis par M. Bourquelot.

<sup>(2)</sup> Pour compléter le bureau, il y a lieu d'indiquer les archivistes :

| Années. | Présidents.         | Secrétaires annuels.<br>— | Secrétaires<br>généraux. | Trésoriers. |
|---------|---------------------|---------------------------|--------------------------|-------------|
| 1846    | Vée.                | Buignet.                  | Soubeiran.               | Tassard.    |
| 1847    | Gaultier de Claubry |                           | _                        | _           |
| 1848    | Boutigny.           | Deschamps.                |                          | _           |
| 1819    | Blondeau.           | Grassi.                   | _                        | _           |
| 1850    | Hottot.             | Huraut.                   |                          |             |
| 1851    | Félix Boudet.       | Robiquet fils.            |                          |             |
| 1852    | Vusflard.           | Mayet père.               | _                        | _           |
| 1853    | Bouchardat père.    | Ducom.                    | _                        | _           |
| 1854    | Cadet-Gassicourt.   | Réveil.                   |                          | _           |
| 1855    | Buignet.            | Paul Blondeau.            | _                        |             |
| 1856    | Dubail.             | Lefort.                   | Buignet.                 | _           |
| 1857    | Soubeiran.          | Regnauld.                 | _                        | -           |
| 1858    | Chalin.             | Baudrimont.               | _                        |             |
| 1859    | Foy.                | Hottot fils.              |                          |             |
| 1860    | Dublanc.            | Léon Soubeiran.           |                          | _           |
| 1861    | Gobley.             | A. Vée.                   | · <del>_</del>           | Desnoix.    |
| 1862    | Poggiale.           | Latour.                   |                          |             |
| 1833    | Schaeuffèle père.   | Lebaigue.                 |                          | _           |
| 1864    | Boudet fils.        | Hébert.                   | _                        |             |
| 1865    | Robinet.            | Roussin.                  |                          | _           |
| 1866    | Tassard.            | Marais.                   |                          | _           |
| 1867    | Guibourt.           | Adrian.                   |                          | _           |
| 1868    | Bussy.              | ?                         |                          | _           |
| 1869    | Mayet père.         | Coulier.                  |                          |             |
| 1870    | Mialhe.             | Méhu.                     | _                        |             |
| 1371    | Lefort.             | Mortreux.                 |                          |             |
| 1372    | Stanislas Martin.   | Bourgoin.                 |                          |             |
| 1873    | Grassi.             | P. Vigier.                |                          |             |
| 1874    | Regnauld.           | Duquesnol.                | _                        |             |
| 1875    | Planchon.           | F. Wurtz.                 |                          | _           |
| 1876    | Coulier.            | F. Vigier.                | Buignet.                 | } -         |
| 1877    | Marais.             | Petit.                    | · _                      | <i>'</i> –  |
| 1878    | Méhu.               | Marty.                    |                          |             |
| 1879    | Blondeau.           | Vidau.                    | _                        |             |
| 1880    | Bourgoin.           | Guichard.                 |                          |             |
| 1881    | Pelit.              | Yvon.                     |                          |             |
| 1882    | P. Vigier.          | Delpech.                  |                          | _           |
| 1883    | Jungfleisch.        | Prunier.                  |                          | -           |
| 1884    | Marty.              | Boymond.                  |                          |             |
| 1885    | Sarradin.           | Champigny.                | _                        | _           |
| 1886    | Prunier.            | Portes.                   | _                        | Dreyer.     |
| 1887    | Desnoix.            | Thibaut,                  | _                        |             |

| Années. | Présidents. | Secrétaires annuels. | Secrétaires<br>généraux. | Trésoriers. |
|---------|-------------|----------------------|--------------------------|-------------|
| 1888    | Delpech.    | —<br>Dougguelet      | Planchon.                |             |
|         | •           | Bourquelot           | Planenon.                | Dreyer.     |
| 1889    | Bouchardat. | Schmidt.             |                          |             |
| 1890    | F. Vigier.  | Grimbert.            | _                        |             |
| 1891    | Moissan.    | Léger.               | _                        | _           |
| 1892    | Portes.     | Lcidié.              | _                        |             |
| 1893    | Bürcker.    | Béhal.               | _                        |             |
| 1894    | Boymond.    | Lersy.               | - {                      | Leroy.      |
| 1895    | Julliard.   | Patein.              |                          | _           |
| 1896    | Villiers.   | Viron.               |                          |             |
| 1897    | Sonnerat.   | Guinochet.           | _                        | _           |
| 1898    | Bourquelot. | Bocquillon.          | -                        | -           |
|         |             |                      |                          |             |

L'enseignement de la pharmacie au Jardin des Apothicaires; par M. Planchon (Suite) (1).

A côté de ces cours théoriques faits dans l'amphithéâtre, on avait songé à des travaux pratiques de pharmacie, analogues à ceux de physique et de chimie. L'École avait adopté la proposition faite dans ce sens par un de ses membres (2). Mais, malgré cette décision ferme, nous ne vovons pas qu'on ait jamais donné suite à ce projet. On s'étonne, au premier abord, qu'une pareille idée n'ait jamais abouti à un résultat. Elle a été reprise bien des fois, jusque dans ces dernières années; on a toujours reculé devant la somme des dépenses, et aussi devant la difficulté de faire dans un temps relativement restreint des opérations fort longues, et qui d'ailleurs, pour être convenablement exécutées, demandent plus de tranquillité qu'on ne peut en trouver dans les salles livrées à la foule des élèves. C'est dans le calme de l'officine que le jeune étudiant doit s'exercer à ces préparations, qui n'ont d'utilité que si elles sont parfaitement faites.

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], VII, 356, 406.

<sup>(2)</sup> Délibérat. de l'École. — Séance du 30 juin 1836.

Chevallier continua jusqu'à un âge avancé ses leçons de pharmacie galéniques : sa forte constitution lui permit de braver pendant de longues années les fatigues de l'enseignement. Ce ne fut qu'en 1882, que, cédant enfin aux avertissements de la vieillesse, il demanda à son agrégé de le remplacer dans ses fonctions actives.

L'agrégé, depuis 1869, était Bourgoin (1), que ses travaux sur l'électrolyse des alcaloïdes avaient fait connaître du monde scientifique, et qui apportait à ses nouvelles fonctions l'influence légitime du savant et les qualités maîtresses du professeur. Il avait compris que cette partie de la pharmacie, sous peine de n'être qu'un ensemble de procédés et de recettes empiriques, devait être régénéré par la science : il avait l'autorité voulue pour élargir les anciens cadres, pour transformer en formules rationnelles les recettes vieillies. Peu à peu, sans briser avec les traditions, il insufflait un esprit nouveau dans cet enseignement et l'élevait à un niveau supérieur. Des dons naturels, une grande facilité d'élocution, une parole abondante, puissante et colorée, assuraient le succès de ces leçons. Aussi, lorsque Chevallier, en 1877, demanda sa retraite, définitive, son suppléant avait pris en fait possession de la chaire, et l'École (2), en le présentant à l'unanimité, ne fit que donner la sanction officielle à cette situation.

L'enseignement de la pharmacie galénique est un des plus importants de l'École, mais aussi l'un des plus délicats et des plus difficiles. Il doit résumer, pour les faire passer dans le domaine de la pratique, les connaissances apportées par toutes les sciences pharmaceutiques : il est le point de contact le plus immédiat de l'École et de l'officine, les élèves auxquels il s'adresse, étant presque au seuil de la profession. Il doit, tout en respectant le passé.

<sup>(1)</sup> Bourgoin (Edme-Alfred), né à Saint-Cyr-les-Colons (Yonne) en 1836, pharmacien en chef des hôpitaux en 1862, agrégé en 1869, professeur en 1877, directeur de la pharmacio centrale des hôpitaux en 1884, mort en 1897. — Portrait à l'Écolo.

<sup>(2)</sup> Délibérat. de l'École. - Séance du 30 octobre 1877.

les mettre en garde contre la routine, et orienter peu à peu les études suivant les transformations, de nos jours si rapides de la thérapeutique. Maître de son enseignement par sa nomination au titulariat, Bourgoin appliqua ces principes dans ses leçons et dans le livre qui les résume sous le titre de Traité de pharmacie galénique. Il eut trop peu de temps pour compléter son œuvre; les préoccupations de la politique l'avaient engagé dans d'autres voies lorsqu'une mort imprévue vint brutalement terminer, en 1897, une trop courte carrière. M. Bourquelot l'avait suppléé, pendant qu'il remplissait à la Chambre ses devoirs législatifs. L'École lui a confié, d'une manière définitive, cet enseignement, qu'en digne continuateur de son maître, et grâce à ses connaissances étendues dans les divers domaines de la science actuelle. il saura diriger d'une main sure dans les voies toutes nouvelles qui s'ouvrent à la pharmacie de l'avenir (1).

#### 111

Tableau succinct de l'enseignement, dans les diverses périodes de la Corporation, du Collège et de l'École.

Nous avons passe en revue l'enseignement des diverses sciences pharmaceutiques à la rue de l'Arbalète. Il nous sera permis, en terminant, de grouper les données principales en un tableau d'ensemble, qui nous donnera la physionomie générale de cet enseignement aux diverses époques de son histoire.

Ce qui domine au début, ce sont les tentatives d'émancipation de la corporation des apothicaires, toujours entravées et finalement arrêtées par la Faculté de médecine. Cette lutte ne doit pas nous surprendre; elle est dans l'esprit du temps et des institutions. Toute profession où intervient le travail manuel, est une profession servile et dégradante. La chirurgie et la pharmacie sont, à cet

<sup>(1)</sup> Délibérat. de l'École. - Séance du 15 juillet 1897.

égard, également méprisables aux yeux des doctes membres de la Faculté.

« En plein XVIIIº siècle, si un chirurgien, honteux de son humble position, voulait obtenir la licence en médecine, il était tenu de s'engager, par acte dressé devant notaires, à ne plus faire aucune opération, car, disent les statuts de la Faculté, « il convient de garder « pure et intacte la dignité de l'ordre des médecins. » Ce grand principe dominait tout, passait bien avant l'intérêt des malades. Le fameux orfèvre Germain en fit l'expérience à la fin de 1748; il avait été frappé d'apoplexie, et Dumoulin, son médecin, ordonna deux saignées qu'il se garda de pratiquer, laissant ce soin à un chirurgien, qui arriva trop tard (1). »

De même le pharmacien, qui n'était que le docile exécuteur des ordonnances du médecin, ne pouvait être qu'un artiste : c'était le terme adouci qu'on lui appliquait pour ne pas dire artisan. Il devait rester dans les régions inférieures de la démonstration, qui ne nécessitait que l'usage des sens. Dans les leçons publiques, le docteur était professeur; l'apothicaire, démonstrateur; le principe était parfaitement établi, accepté des deux côtés, et quand. dans son désir de s'adresser au public, la corporation instituait des leçons, elle se gardait bien d'employer. pour les maîtres, le titre de professeurs, pour les auditeurs le nom d'élèves, et pour son établissement la dénomination d'école. Elle aurait immédiatement appelé sur elle les foudres de la Faculté. — Les vrais centres d'instruction pour ses apprentis, c'était d'abord l'officine, où se faisaient alors toutes les préparations nécessaires à la profession, puis le Jardin des apothicaires, où les jeunes gens trouvaient les plantes officinales; enfin le Cabinet des drogues, qui s'augmentait graduellement et complétait les lacunes que pouvaient présenter les collections particulières des pharmaciens.

<sup>(1)</sup> Alfred Franklin. — La Vie privée a'autrefois. — Les Chirurgiens. — Paris, Plon, 1893. — 1 vol. in-12.

En réalité, la bonne part, je veux dire la part féconde, que peut seule donner l'expérience, revenait au démonstrateur, en contact permanent avec les faits : il restait au professeur le monde des théories, des argumentations, des discussions à perte de vue (de questionibus, argumentis, disputationibus), ce qui nous permet de comprendre des scènes semblables à celles que nous rapporte Cap, dans son intéressant article sur Rouelle (1). Bourdelin était à cette époque, professeur au Jardin des Plantes, et Rouelle son démonstrateur. « La leçon du professeur finissait ordinairement par ces mots: « Tels sont, messieurs, les principes et la théorie de cette opération, ainsi que M. le démonstrateur va vous le prouver par ses expériences »; mais le plus souvent Rouelle se plaisait à démentir, au contraire, les doctrines du professeur par des démonstrations tout à fait opposées à ses principes, et malheureusement pour Bourdelin, le démenti de Rouelle était ordinairement complet et sans réplique. » (2,

De tout ceci résultait que les vrais savants. les disciples fidèles de l'observation et de l'expérimentation sortaient en nombre considérable des officines de l'époque. La base sur laquelle étaient établies leurs connaissances était d'ailleurs aussi large que solide, ils se cantonnaient bien peu dans une science déterminée : ils suivaient certainement de préference la direction de leur choix, les uns plus volontiers naturalistes, les autres chimistes, mais ils avaient des connaissances étendues, sur tout ce que contenait l'officine. Moyse Charas écrivait à la fois son livre sur la Vipère et sa Pharmacopée royale: Lemery publiait avec une égale compétence son Traité de chimie. son Dictionnaire des drogues simples et sa Pharmacopée;

<sup>(1)</sup> Cap. Journ. de Ph. et de Ch., [3], II, 1842, p. 228.

<sup>(2)</sup> M. Bertrand dans son ouvrage sur l'Académie des Sciences rabonte les mêmes traits d'une façon plus vive : « Rouelle, prenant alors la parole, au lieu de faire les expériences annoncées, disait : « Messieurs, tout ce que M. le professeur vient de vous dire est absurde, comme je vais vous le prouver » (21, op. cit. p. 238).

Geoffroy (François-Étienne), sa Table des affinités et son Traité de matière médicale; Rouelle démontrait à la fois la chimie et les drogues des trois règnes de la nature, etc., etc.

Toutes ces connaissances n'étaient point perdues pour le public, les laboratoires particuliers de ces hommes de mérite étant ouverts à ceux qui avaient le désir de venir s'y instruire.

Ce qui était plus difficile à faire accepter de la Faculté. c'était l'enseignement régulier et officiel. La chimie seule put en profiter par intervalles - nous avons vu avec quelles difficultés. On ne pouvait songer à charger les démonstrateurs de fonctions permanentes; il est probable que la Faculté s'v serait opposée; les maîtres étaient délégués pour une seule session et changeaient toutes les années; nous ne voyons pas le même nom revenir deux fois sur la liste que nous avons pu reconstituer. Il y avait peut-être, dans ce renouvellement du personnel enseignant, une satisfaction donnée aux maîtres qui étaient appelés à v participer à tour de rôle - peut-être aussi quelque intérêt pour les auditeurs, dans la variété d'opinions et d'allure, emmenée par la diversité des démonstrateurs, mais on ne peut nier que cette excessive mobilité ne fut un grand inconvenient dans une matière où le succès ne s'acquiert que par une longue expérience.

Ce fut bien pire quand, les leçons d'une même année furent confiées non à un seul maître, mais à une association et qu'à chaque séance un démonstrateur différent se présentait devant l'auditoire. Il est vrai que le programme avait été arrêté en commun, que les leçons étaient rédigées par la société, et qu'il ne s'agissait guère que de les lire; mais, outre que cette méthode enlevait aux cours toute élasticité et toute souplesse, il devait fatalement se trouver parmi les membres de la société quelque indépendant, impatient de la règle commune, apportant le trouble et la discorde. Ce fut le cas, nous l'avons vu; ce fut aussi la fin de l'entreprise des apothicaires et le triomphe de la Faculté.

Heureusement, cette Faculté intransigeante, obstinée dans ses préjugés, avait à faire à d'autres adversaires qu'à la corporation des apothicaires. L'opinion publique etait devenue, au XVIII siècle, une puissance avec laquelle il fallait compter; sous son influence, l'autorité souveraine intervenait pour réagir contre les excès des privilèges ou des monopoles. Les hommes distingués sortis des rangs des chirurgiens et des apothicaires étaient de vivants arguments contre l'abusive tyrannie de la Faculté, qui voulait les maintenir dans une humiliante posture. Les rois vinrent à leur aide, et Louis XVI, en fondant le Collége de pharmacie, émancipa les apothicaires et leur donna le droit d'instruire publiquement leurs élèves. Si leurs délégués à l'enseignement n'eurent pas le titre de professeurs, réservé aux membres de l'Université, ils en exercèrent toutes les fonctions. Le Collège avait d'ailleurs une grande liberté d'allure — il nommait lui-même ses démonstrateurs. Le contrôle très bienveillant du lieutenant de police n'était point pour le gêner. Aussi l'enseignement se développe-t-il sans entrave dans la voie scientifique, sans rien perdre du caractère pratique qui le caractérise; les herborisations, qui s'organisent déjà sous la direction de Buisson, s'ajoutent aux exercices du jardin; les collections augmentent peu à peu, sous l'influence de De Machy; enfin Deyeux veille avec un soin minutieux aux expériences du cours de chimie. (A suivre).

## CORRESPONDANCE

Note rectificative à propos du titrage de l'acide phosphoglycérique; par M. Falières. — Je prends la liberté de faire observer que ce n'est pas à la suite du travail de MM. Imbert et Astruc (1) que j'ai constaté la bi-basicité de l'acide phosphoglycérique vis-à-vis de la phtaléine du phénol, mais que j'ai annoncé cette propriété qui sert de

<sup>(1)</sup> Voir numéro précédent du journal.

base aux procédés volumétriques, avant toute publication à ce sujet.

Mon Mémoire: Titrage des glycérophosphates, a été inséré dans le numéro de novembre 1897 du Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux, distribué le 1er décembre.

La communication de MM. Imbert et Astruc à l'Académie des Sciences, est du 13 décembre 1897.

D'ailleurs, l'un des auteurs, M. Astruc, passant en revue (1), par ordre de publication, les procédés proposés jusqu'à ce jour, indique :

Procédé Petit et Polonowski. — Dosage de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> à l'urane après calcination. — Adrian et Trillat. — Précipitation par le nitro-molybdate d'ammeniaque.

Procédé Falières. — Fondé sur la bi-basicité de l'acide phosphoglycérique à la phtaléine.

Procédé Astruc. -

De plus, on lit la note suivante à la page 28 de la thèse de M. Astruc, intitulée : De l'acidimétrie de l'acide phosphorique : ses applications (Montpellier, 1898. Imprimerie G. Firmin et Martane.

- « Au moment où nous faisions ce travail, dit M. Astruc,
- « et où j'adressais au Journal de Pharmaie et de Chimie.
- « une note sur les glycérophosphates, paraissait dans le
- « Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux une
- « communication de M. Falières sur le même sujet, dans
- « laquelle il montrait que l'acide glycérophosphorique
- « est bibasique à la phtaleine, confirmant ainsi une
- « partie de nos résultats ».

## VARIÉTÉS

# Université de Paris.

RÈGLEMENT DU 28 MARS 1898, RELATIF A LA CRÉATION ET A LA RÉGLEMENTATION DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Le Conseil de l'Université de Paris, vu l'article 15 du

<sup>(1)</sup> Sur un nouveau procédé de titrage du glycérophosphate de chaux, par M. Astruc. Bullet. de pharm. du Sud-Est, février 1898, p. 85.

décret du 21 juillet 1897 : les Universités, en dehors des grades établis par l'État, peuvent instituer des titres d'ordre exclusivement scientifique.

Ces titres ne confèrent aucun des droits et privilèges attachés aux grades par les lois et règlements, et ne peuvent, en aucun cas, être déclarés équivalents aux grades. Les études et les examens qui en déterminent la collation sont l'objet d'un règlement délibéré par le Conseil de l'Université et soumis à la section permanente du Conseil supérieur de l'instruction publique, et les diplômes sont délivrés, au nom de l'Université, par le président du Conseil, en des formes différentes des formes adoptées pour les diplômes délivrés par le gouvernement.

#### DÉLIBÈRE :

#### I. — Dispositions générales.

ARTICLE PREMIER. — Il est constitué un doctorat de l'Université de Paris.

Art. 2. — Les aspirants à ce titre doivent se faire inscrire sur un registre spécial au Secrétariat de la Faculté ou de l'École dont ils veulent suivre les études.

Ils présentent, en vue de l'inscription, leurs diplômes, attestations d'études ou titres scientifiques.

Ils sont tenus d'accomplir la scolarité qui sera déterminée plus loin.

Ils subissent des épreuves publiques.

ART. 3. — Ils sont soumis au régime scolaire et disciplinaire de l'Université.

ART. 4. — Le diplôme porte la mention des matières de l'examen. — Il est signé par les membres du Jury et par le doyen de la Faculté ou le directeur de l'École devant laquelle ont été subies les épreuves. — Il est délivré sous le sceau et au nom de l'Université de Paris, par le prési dent du Conseil de l'Université.

## II. — Dispositions particulières.

ART. 5. — A la Faculté des Lettres, les aspirants, doi-

vent, s'ils sont Français, présenter le diplôme de licencié ès lettres, la Faculté se réservant toutefois de les en dispenser en considération d'autres titres; s'ils sont étrangers, des attestations d'études de la valeur desquelles la Faculté est juge.

La durée de la scolarité est de quatre semestres au moins.

Elle peut être accomplie, soit à la Faculté, soit dans un des grands établissements scientifiques de Paris, soit en partie dans une Université de France ou de l'étranger.

La durée peut en être abrégée par décision de la Faculté.

Les épreuves comprennent : 1° La soutenance d'une thèse, écrite en français ou en latin; 2° Des interrogations sur des questions choisies par le candidat et agréées par la Faculté.

ART. 6. — A la Faculté des Sciences, les aspirants doivent produire deux des certificats suivants d'études supérieures : calcul différentiel et calcul intégral; mécanique rationnelle, astronomie, analyse supérieure, géométrie supérieure, mécanique céleste, physique mathématique, mécanique physique et expérimentale, physique générale, chimie générale, minéralogie, chimie biologique. zoologie, botanique, géologie, physiologie générale, géographie physique.

La durée de la scolarité est d'un an.

Les épreuves comprennent la soutenance d'une thèse contenant des recherches personnelles et des interrogations sur des questions proposées par la Faculté.

ART. 7. — A l'École supérieure de Pharmacie, les aspirants doivent, s'ils sont Français, produire le diplôme de pharmacien de l'e classe; s'ils sont étrangers, deux certificats d'études: le premier, d'études de pharmacie chimique et de toxicologie; le second, d'études de pharmacie galénique et de matière médicale.

L'École se réserve d'admettre des équivalences.

La durée de la scolarité est d'une année au moins.

La scolarité est accomplie à l'École.

L'épreuve consiste dans la soutenance d'une thèse contenant des recherches personnelles.

ART. 8. — Le présent règlement sera mis à exécution à partir de l'année scolaire 1897-98.

Ajoutons que le diplôme de docteur de l'Université de Paris pourra être délivré aux étudiants étrangers qui ont obtenu de faire leurs études et de subir leurs examens à la Faculté de Médecine de Paris, avec dispense du grade de bachelier.

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Besançon. — Un concours s'ouvrira, le 7 novembre 1898, devant l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Nancy, pour l'emploi de suppléant de la chaire de pharmacie et matière médicale à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Besançou.

Le registre d'inscription sera clos un mois avant l'ouverture desdits concours.

- M. Astier, pharmacien, membre de la Chambre syndicale, a été nommé vice-président du Conseil municipal de Paris.
- M. J. Labélonye; M. Pouchin, pharmacien à Rouen, ont été nommés officiers d'Académie.
- M. Dupuy, professeur à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Toulouse, vient d'être élu membre du Conseil de l'Université de Toulouse, et nommé assesseur de la Faculté.

École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rouen. — Un concours s'ouvrira, le 3 novembre 1898, devant l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Paris, pour l'emploi de suppléant des chaires de physique et de chimie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Rouen.

Le registre d'inscription sera clos un mois avant l'euverture dudit concours.

Concours pour l'invention d'un dénaturant pour l'alcool. — Le Syndicat de la parfumerie Française a décidé d'ouvrir, entre tous les chimistes français, un Concours pour l'Invention d'un dénaturant de l'Alcool susceptible d'être employé dans la fabrication des produits de la parfumerie.

Il nous demande de l'annoncer à nos lecteurs : ce que nous nous empressons de faire.

Un prix de cinquante mille francs sera attribué au chimiste français qui aura, le premier, avant le 15 juin prochain, trouvé et fourni le meilleur moyen de dénaturation.

L'alcool dénaturé par le procédé demandé devra répondre à toutes les exigences de la fabrication de la parfumerie et pouvoir être employé même par les eaux dentifrices.

A titre de simples renseignements, le Syndicat de la Parfumerie Française indique que le dénaturant à trouver devra être incolore. Il ne devra en aucune façon modifier l'odeur ni le goût de l'alcool. Il devra être dénué de toule action chimique en général, afin de n'altérer ni l'alcool ni les parfums. Il ne devra pas atténuer le pouvoir dissolvant de l'alcool pour les essences ni pour toute autre matière employée en parfumerie.

Il ne devra pas être toxique, ni nocif.

Son prix devra être suffisamment bas pour que la dénaturation ne soit pas onéreuse et dans le cas où l'inventeur se réserverait la fabrication ou l'exploitation du produit dénaturant, il devrait indiquer le prix maximum auquel il s'engagerait à vendre et fournir à tous les fabricants de parfumerie de France, pendant au moins quinze ans, ledit produit.

Au point de vue fiscal, il sera nécessaire que ce dénaturant, une fois incorporé dans l'alcool, ne puisse pas en être séparé pratiquement et économiquement par un moyen chimique ou physique et qu'une opération ou une réaction simple puisse déceler facilement dans tout liquide alcoolique la présence de ce témoin de la dénaturation.

Les chimistes qui auraient à proposer un dénaturant devront le soumettre à l'examen du bureau du Syndicat qui l'étudiera de concert avec son inventeur.

Les mémoires de proposition devront être déposés au secrétariat du Syndicat, 13 rue d'Enghien, avant le 15 juin 1898.

Ou'il nous soit permis de faire une simple observation.

L'Administration exige une dénaturation pour qu'on ne puisse pas introduire l'alcool dans la consommation de bouche. Que devient la garantie demandée par l'Administration, si la dénaturation n'a pas modifié le goût, l'odeur, la couleur de l'alcool, et ne l'a rendu ni toxique ni nocif?

#### FORMULAIRE

#### Naphtol camphré.

Naphtol finement pulvérisé. . . . . . . . 100 grammes. Camphre — . . . . . . . 200 —

Chauffer modérément, dans une capsule, le mélange des deux substances jusqu'à fusion complète. Filtrez et conservez le liquide obtenu dans des flacons en terre jaune, bien bouchés.

Cette préparation constitue un liquide onctueux au toucher, insoluble dans l'eau mais miscible aux huiles fixes et volatiles, à l'alcool, à l'éther et au chloroforme.

(Bullet. de Thérapeut.)

Le Gérant: GEORGES MASSON.

### TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la matière gélatineuse (pectine) de la racine de gentiane; par MM. Émile Bourquelot et H. Hérissey.

I. La plupart des pharmacopées prescrivent, pour préparer l'extrait aqueux ou la tisane de racine de gentiane, de recourir à la macération. Lorsqu'on opère par décoction, ou même par infusion, on dissout une matière gélatineuse sans propriétés thérapeutiques qui rend difficile la filtration des liquides et s'oppose à leur clarification.

Cette matière gélatineuse a été étudiée autrefois par Poumarède et Figuier (1) qui lui ont trouvé les propriétés de la pectine. Pour l'isoler, ces savants, après avoir épuisé la racine divisée, d'abord par l'eau distillée froide, puis par l'eau aiguisée d'acide acétique, la faisaient digérer pendant 3/4 d'heure, à 80-90°, dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Ils exprimaient ensuite et précipitaient en ajoutant, au liquide décanté, de l'alcool à 90°. La gelée ainsi obtenue était exprimée dans un linge fin, lavée à l'alcool, puis redissoute dans l'eau et précipitée à nouveau par l'alcool. Après un dernier lavage à l'éther, le produit était essoré entre des feuilles de papier à filtrer et desséché à l'air.

Il ressort de là que l'eau froide, qui n'enlève pas la matière gélatineuse à la racine de gentiane, la dissout pourtant lorsqu'elle a été extraite par l'acide chlorhy-drique dilué. Poumarède et Figuier tentaient d'expliquer ce fait en disant que la matière en question se trouve à l'intérieur des tissus « dans un état de contraction qui empêche sa dissolution, peut-être par suite de la présence de quelque corps insoluble ou d'une action vitale ». Cet état de contraction serait détruit par l'acide chlorhy-drique dilué froid ou chaud.

<sup>(1)</sup> Mémoire sur le ligneux et sur quelques produits qui lui sont isomères. Journ. de Pharm. et de Chim., [3], XII, p. 81, 1847.

On sait que des observations analogues ont été faites sur la pectine des fruits par divers expérimentateurs, en particulier par Frémy et par Soubéiran. Ces derniers, toutefois, ont exprimé quelques doutes quant à la nature du produit obtenu par Poumarède et Figuier, et se sont demandés si, réellement, ce produit était une pectine (1, C'est surtout dans le but de fixer les idées sur ce point que nous avons entrepris le travail exposé ci-après.

II. Formation de la matière gélatineuse soluble de la gentiane. — Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'action de l'eau froide sur la poudre de racine desséchée et sur la racine fraîche de gentiane.

10gr de poudre de gentiane ont été mis à macérer dans 100gr d'eau pendant 24 heures. Le liquide filtré ne donnait qu'un louche très léger par addition d'alcool. Il n'avait donc pas passé de matière gélatineuse en dissolution dans l'eau.

80<sup>gr</sup> de racine fraîche ont été triturés avec du sable et 80<sup>gr</sup> d'eau. Le liquide exprimé et filtré ne précipitait pas non plus par l'alcool.

A supposer que la matière gélatineuse fut à l'état soluble dans les tissus, on ne pouvait guère expliquer ces résultats négatifs qu'à l'aide de l'une des deux hypothèses suivantes:

1º Présence, dans la racine de gentiane, de matières résineuses capables d'empêcher la dissolution dans l'eau.

2º Présence, dans la racine, de pectase susceptible de transformer, pendant la dessiccation ou la trituration, la pectine soluble en acide pectique insoluble.

Pour examiner la première hypothèse, de la poudre de gentiane épuisée préalablement par l'alcool à 90° froid, puis desséchée à l'air, a été mise à macérer dans l'eau pendant 24 heures. Le liquide filtré ne précipitait pas par l'alcool.

<sup>(1)</sup> Société de Pharmacie, séance du 6 octobre 1847. Journ. de Pharm. et de Chim., [3]. XII, p. 363, 1847.

Mêmes résultats négatifs avec la racine fraîche pilée. Donc cette première hypothèse devait être écartée.

Pour examiner la seconde, des macérations aqueuses de poudre et de racine fraîche pilée ont été ajoutées, dans des conditions convenables, à des solutions de pectine de carotte. Dans aucun cas, il n'y a eu coagulation. Il n'y avait donc pas lieu non plus de retenir la seconde hypothèse.

Nous avons alors essayé l'action de l'eau à diverses températures :

1° à 55-58° — 20° de poudre de gentiane délayée dans 200° d'eau ont été maintenus pendant 6 heures à une température comprise entre 55 et 58°. Le liquide filtré, additionné de 2 volumes d'alcool à 90°, ne donnait qu'un léger précipité se rassemblant au fond du tube.

2º à 70°. — Un même mélange de poudre de gentiane et d'eau a été porté lentement (il a fallu 3/4 d'heure) à 70° puis refroidi. Le liquide filtré, additionné de 2 volumes d'alcool, donnait un précipité gélatiniforme assez abondant montant à la partie supérieure du liquide.

3º à 100°. — Un même mélange a été porté à l'ébullition, puis traité comme ci-dessus. Mêmes résultats qu'à 70°, le coagulum paraissant toutefois un peu plus volumineux.

Ces faits présentent une grande analogie avec ceux que nous connaissons relativement à l'action de l'eau sur l'amidon cru. On sait, par exemple, que la fécule de pomme de terre ne commence à se transformer en empois (amidon hydraté) que vers 54°. Encore la transformation est-elle à peine appréciable à cette température, et n'est-ce guère qu'au dessus de 60° qu'elle se manifeste nettement (1).

En raison de ces analogies, nous pensons qu'il existe dans la racine de gentiane un principe insoluble dans l'eau (pectose de Fremy?) qui peut, par une première

<sup>(1)</sup> Em. Bourquelot: Sur quelques points relatifs à la composition du grain d'amidon. Journ. de Pharm. et de Chim., [5], XV, p. 172, 1887.

hydratation comparable à celle qui change l'amidon en empois, se transformer en matière gélatineuse soluble. L'eau peut effectuer cette hydratation, du moins en présence de l'acide organique que donne à la macération de gentiane, sa réaction; mais il faut pour cela la faire agir à une température d'au moins 60°.

- III. Préparation de la matière gélatineuse soluble (pectine). Au cours de nos premières recherches, nous avions observé incidemment que l'hydratation dont nous venons de parler peut être obtenue, au moins en partie, en maintenant pendant un certain temps de la poudre de gentiane dans de l'alcool à 80° porté à l'ébullition. En d'autres termes, de la poudre de gentiane commerciale traitée par cet alcool bouillant, puis desséchée, abandonne à l'eau froide de la matière gélatineuse soluble. Il y avait donc tout avantage à épuiser d'abord la poudre de gentiane par l'alcool bouillant avant de la soumettre à l'action de l'eau ou de l'eau acidulée pour en retirer cette matière soluble. Aussi tous nos essais de préparation ont-ils été faits sur de la poudre ainsi épuisée:
- 1º. Par macération aqueuse. On a fait macérer 15 rde cette poudre dans 150 rd'eau distillée, pendant 24 heures. On a filtré et additionné 50 du liquide obtenu de 100 rd'alcool à 95 rd. Il y a eu coagulation. Le coagulum a été exprimé, lavé à l'alcool, puis desséché dans le vide; il pesait 0 rd. 27. Comme 100 rde poudre de gentiane commerciale perdent environ 40 rd. lorsqu'on épuise par l'alcool à 80 rd. on voit, en faisant le calcul, que ces 100 rd de poudre cèdent à l'eau, dans ces conditions, 3 rd. 25 de matière gélatineuse soluble.
- 2º Par décoction. L'opération a été faite dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec 80<sup>st</sup> de poudre épuisée par l'alcool et 800<sup>cc</sup> d'eau. Après deux heures d'ébullition, on a filtré. 300<sup>cc</sup> de liquide ont donné 2<sup>st</sup>,90 de matière précipitable par l'alcool à 95°. Donc, pour 100<sup>st</sup> de poudre commerciale, on a obtenu, par ce procédé, 5<sup>st</sup>,8 de matière gélatineuse soluble.

3º Par digestion à 110º dans l'autoclave. — La poudre délayée dans 10 fois son poids d'eau, a été maintenue pendant 2 heures dans un autoclave à la température de 105-110°. On a filtré chaud, puis précipité par 2<sup>vol</sup> d'alcool à 80° renfermant 10° d'acide chlorhydrique officinal par litre. Le coagulum a été jeté sur un filtre, exprimé, trituré et lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool, traité deux fois par de l'alcool à 95° bouillant, exprimé une dernière fois entre des feuilles de papier à filtrer, agité avec de l'éther, et desséché dans le vide.

Dans une opération portant sur une petite quantité de poudre, on a pu enlever 7<sup>gr</sup>,4 p. 100 (rendement rapporté à la poudre commerciale) de matière gélatineuse soluble.

Tous les produits obtenus par ces trois premiers procédés sont faiblement teintés de jaune; ils sont complètement solubles dans l'eau en donnant un liquide légèrement opalescent. Mais tandis que les deux premiers donnent une proportion notable de cendres, le troisième qui a été purifié par l'alcool acidulé, n'en donne que 0,80.

4º Par macération dans l'eau acidulée. — Macération de 24 heures dans 20 parties d'eau renfermant 2<sup>gr</sup> d'acide sulfurique p. 100. Précipitation et lavage avec l'alcool à 95°, dessiccation dans le vide. Poids du produit dissout pour 100<sup>gr</sup> de poudre commerciale : 6<sup>gr</sup>,7.

5º Par digestion à 80º dans l'eau acidulée. — On a délayé la poudre dans 10 fois son poids d'eau acidulée (acide sulfurique : 2 p. 100) préalablement portée à 80º, puis on a laissé au repos pendant 24 heures. La masse étant trop visqueuse, on a été obligé, pour la filtrer, de l'additionner de son volume d'eau. La précipitation, la purification et la dessiccation ont d'ailleurs été faites comme ci-dessus. Poids du produit dissout rapporté à 100<sup>gr</sup> de poudre commerciale : 11<sup>gr</sup>,6.

Ces deux derniers produits sont blancs, mais incomplètement solubles dans l'eau. Lorsqu'on reprend le cinquième par 100 fois son poids d'eau, même chaude, on n'arrive à en dissoudre, après un long contact, que les deux tiers environ. Il fournit d'ailleurs une forte proportion de cendres.

IV. Propriétés de la matière gélatineuse soluble de la racine de gentiane (pectine). — Tous ces produits possèdent la propriété suivante : Si, à une solution à 1 p. 100, on ajoute volume égal de suc de carotte (solution de pectase), le mélange se prend en gelée dans l'espace de 40 minutes environ. Si le jus de carotte a été préalablement porté à l'ébullition (destruction de la pectase), la coagulation ne se produit pas. Cette propriété est caractéristique de la pectine. On peut donc dire que la matière gélatineuse soluble de la racine de gentianc est une véritable pectine, les mucilages vrais (graine de lin, fucus, par exemple) n'étant pas coagulés par la pectase.

Voici d'ailleurs une série de réactions présentées par une solution à 1 p. 100 du produit obtenu par le troisième procédé (autoclave):

1º Si à 2º de cette solution, on ajoute 2º d'eau de chaux. il y a prise en gelée dans l'espace de 1 minute;

2º Avec l'eau de baryte employée dans les mêmes conditions, la prise en gelée est immédiate;

3° Si, à 2° de la solution, on ajoute 6 à 7 gouttes de lessive de soude au dixième, puis 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique, il y a prise en gelée immédiate, par suite de la séparation de l'acide pectique insoluble qui s'est formé sous l'influence de la soude.

4º Il y a également prise en gelée de la solution si on l'additionne de quelques gouttes de solution d'acétate neutre de plomb, d'extrait de Saturne ou de perchlorure de fer.

5° La solution ne précipite pas lorsqu'on l'additionne de cristaux de sulfate de soude à saturation; mais elle donne un précipité flaconneux avec le sulfate de magnésie et le sulfate d'ammoniaque.

6º La solution ne réduit pas la liqueur cupropotassique.

7º Elle dévie à droite le plan de la lumière polarisée.

Comme il est admis généralement, d'après Frémy (1), que la pectine est inactive, nous avons essayé de déterminer le pouvoir rotatoire spécifique 1° du produit obtenu à l'autoclave, 2° du produit obtenu par l'eau acidulée employée à 80°.

Pour rendre limpide et incolore une solution du premier de ces produits, nous avons du la clarifier par l'albumine à l'ébullition.

Après lecture au polarimètre, on a déterminé la proportion de matière sèche dissoute dans un volume donné de la solution, et par incinération, le poids de cendres correspondant, ce qui a permis de calculer la quantité de matière organique active sur la lumière polarisée. Voici les chiffres se rapportant à cette opération:

$$\alpha = +1^{\circ},06$$
;  $v = 100$ ;  $p = 0^{\circ},644$ ;  $l = 2$   
d'où  $\alpha_0 = +82^{\circ},3$ 

Avec le deuxième produit, on n'a employé que la partie soluble, qui donnait, d'ailleurs, une solution incolore et limpide, et on a obtenu en opérant comme ci-dessus :  $\alpha D = +145^{\circ}.3$ .

On voit par là qu'avec l'acide minéral on obtient un produit qui diffère par plusieurs propriétés de celui qu'on obtient avec l'eau seule. Il est possible que, dans le premier cas, on ait une pectine mélangée d'hydrates de carbone fortement dextrogyres que l'acide enlève à la membrane cellulaire.

Formules permettant de doser facilement par la méthode de M. Duclaux, les acides volatils produits dans une fermentation; par MM. F. Bordas et de Raczkowski (2).

Figurons dans le tableau suivant les résultats d'une distillation fractionnée. :

<sup>(1)</sup> Recherches sur les matières gélatineuses des végétaux, Journ. de Pharm. et de Chim., [3], XII, p. 13, 1847.

<sup>(2)</sup> Trayail fait au Laboratoire municipal.

| fractionne-<br>ment. | 2<br>C <sup>3</sup> D'EAU<br>de chaux | 3<br>VOLUME TOTAL<br>d'eau de chaux | 4 .<br>RAPPORT<br>M <sub>10</sub> ×100<br>N | 5 RAPPORT N × 100 N <sub>T</sub> |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| 10re                 | $n_1$                                 | n <sub>i</sub>                      | $r_{\mathbf{i}}$                            | a <sub>i</sub>                   |
| 20                   | $n_2$                                 | $n_1 + n_2$                         | $r_2$                                       | a <sub>2</sub>                   |
| 30                   | $n_{3}$                               | $n_1+n_2+n_3$                       | <i>r</i> <sub>8</sub>                       | a                                |
| 40                   | $n_{b}$                               | $n_1 + n_2 +$                       | $r_{b}$                                     | a <sub>k</sub>                   |
| 50                   | $n_8$                                 | $n_1 + +$                           | $r_8$                                       | a <sub>s</sub>                   |
| 60                   | $n_{6}$                               | $ n_1 + +  $                        | $r_6$                                       | a <sub>6</sub>                   |
| 70                   | $n_7$                                 | $n_1 + +$                           | $r_7$                                       | a <sub>7</sub>                   |
| 80                   | $n_8$                                 | $n_1 + +$                           | $r_{\mathrm{8}}$                            | a <sub>8</sub>                   |
| 90                   | $n_{0}$                               | $n_1 + +$                           | R   | a <sub>9</sub>                   |
| 100                  | n <sub>10</sub>                       | $n_1 + n_2 \dots = N$               | 100,00                                      | A                                |

N<sub>T</sub> représente le volume de chaux qui serait nécessaire pour saturer l'acidité des acides contenus dans le ballon à distiller.

La nature de l'acide ou des acides, dans le cas d'un mélange, se trouve caractérisé par l'examen des chiffres de la colonne 4.

On a tous les éléments permettant d'établir ces formules.

Cas d'un acide. - On sait que

$$\frac{N \times 100}{N_T} = A \text{ d'où } N_T = N \times \frac{100}{A}$$

si on désigne par n le volume d'acide sulfurique normal décime nécessaire pour neutraliser exactement  $20^{ec}$  de l'eau de chaux employée, par m le poids moléculaire de l'acide considéré.

Le poids de l'acide contenu dans ces 110<sup>ec</sup> soumis à la distillation est donné par l'expression:

$$\frac{N \times 0.00014 \times n \times m}{28 \times A}.$$

Le facteur  $\frac{0,00014 \times m}{A \times 28}$  est constant pour chaque acide; désignons le par F, l'expression devient:

$$F \times n \times N$$
.

Cas de deux acides. — Déterminant les volumes d'eau de chaux N' et N" correspondantes à chacun des acides contenus dans les 100c distillés, on retombe dans le cas précédent, puisque chaque acide distille comme s'il était seul.

$$\frac{n_{10} \times 100}{N} = R \text{ d'où } N_{10} = \frac{NR}{100}$$

$$\frac{n'_{10} \times 100}{N'} = R' \text{ d'où } n'_{10} = \frac{N'R'}{100}$$

$$\frac{n''_{10} \times 100}{N''} = R'' \text{ d'où } n''_{10} = \frac{N''R''}{100}$$

Comme  $n'_{10} + n''_{10} = n_{10}$  NR = N'R' + N"R".

D'autre part N' + N'' = N.

On a donc deux équations :

(1) 
$$NR = N'R' + N''R''$$

$$(2) \quad N = N' + N''$$

desquelles on tire les valeurs de N' et N"

$$\mathbf{N}' = \frac{\mathbf{N}'(\mathbf{R} - \mathbf{R}'')}{\mathbf{R}' - \mathbf{R}''} \quad \mathbf{N}'' = \frac{\mathbf{N}'(\mathbf{R}' - \mathbf{R})}{\mathbf{R}' - \mathbf{R}''}$$

1 R'-R" est constant pour chaque mélange d'acide.

Nous posons 
$$F' = \frac{0.014 \times m'}{28 \times A'} \times \frac{1}{R' - R''}$$

$$F'' = \frac{0.014 \times m''}{28 \times A''} \times \frac{1}{R - R''}$$

Les formules prennent la forme simple, A et B dési-

gnant les proportions respective de chacun de ces acides dans les 110<sup>cc</sup>:

$$A = F' \times n \times N (R - R'')$$
  

$$B = F'' \times n \times N (R' - R).$$

#### APPLICATIONS

Cas d'un acide :  $A = F \times n \times N$ . — Dans cette expression les lettres ont les significations suivantes :

A quantité d'acide contenue dans les 110<sup>ec</sup> de liquide que l'on avait soumis à la distillation fractionnée.

F facteur constant avec chaque acide calculé ci-dessous.

n le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal décime nécessaire pour neutraliser exactement 20<sup>cc</sup> de l'eau de chaux employée.

N le volume total d'eau de chaux employée pour neutraliser les dix fractionnement.

Cas de deux acides :

$$A' = F' \times n \times N (R - R'')$$
  
$$A'' = F'' \times n \times N (R' - R).$$

A', F', N' et A", F", N" ont respectivement pour chaque acide, les significations précédentes. De même pour n et N.

R, R', R" sont les rapports trouvés pour le mélange et ceux qui correspondent à chaque acide.

Pour savoir à quels acides correspondent A' et A' et pour avoir les valeurs de chacune des lettres pour un mélange de nature connue, il suffit de se reporter au tableau I ci-après qui a été établi pour les mélanges les plus fréquents.

|                |           |                   |            | ij                 | _                 |   | `* `*              | $A' = F' \times n \times N(R - R''),$<br>$A'' = F'' \times n \times N(R' - R).$ | $F' \times n \times N(R-R'')$<br>$F'' \times n \times N(R'-R)$ . | R"),<br>R).        |
|----------------|-----------|-------------------|------------|--------------------|-------------------|---|--------------------|---|--|--------------------|
|                |           | PORMIQUE          | YQUE       |                    |                   | ACÉTIQUE  |                    | PROPIONIQUE   | NIQUE  | BUTY-              |
|                | acétique. | propio-<br>nique. | butyrique. | valéria-<br>nique. | propio-<br>níque. | butyrique.  | valėria-<br>nique. | butyrique.  | valéria-<br>nique.   | valéria-<br>nique. |
| Acide formique | Α",       | ν,                | ν,         | Α".                | *                 |   | *                  | Ř   | •  | *                  |
| acétique       | Α.        | <b>A</b>          | *          | a                  | Α".               | ν,ν   | ν,ν                | 8   | A  | •                  |
| propionique    | ٩         | γ                 | A          | *                  | Α.                | *   | я                  | Α.,   | Α"   | *                  |
| butyrique      | *         | •                 | Α.         | a                  | 2                 | Α.  | 8                  | ۸.  | A  | Α"                 |
| valérianique.  | *         | *                 | A          | ,γ                 | a                 | A   | Α,                 | <b>a</b>  | Α'   | Α'                 |
| 11             | 0,000077  | 0,000028          | 0,000 095  | 0,000025           | 97000000          | 0,000 077 0,000 028 0,000 023 0,000 028 0,000 046 0,000 035 0,000 035 0,000 11            | 0,000035           |   | 0,000076   | 0,000 20           |
| F" =           | 0,000 081 | 0,000030          | 0,000 022  | 0,000 020          | 0,000045          | 0,000 081 0,000 030 0,000 022 0,000 020 0,000 048 0,000 030 0,000 023 0,000 098 0,000 038 | 0,000025           | 0,000095  | 0,000038   | 0,00018            |
| <br> }         | 84,4      | 93,0              | 97,0       | 79,6               | 93,0              | 91,0  | 8,66               | 0,76  | 8,66   | 99,5               |
| R" =           | 79,6      | 9,61              | 9,61       | 92,9               | 84,4              | 4,48  | 84,4               | 93,0  | 93,0   | 97,0               |
|                |           |                   |            |                    |                   |   |                    |   |  |                    |

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE CHIMIE, DE PHARMACIE, D'HYGIÈNE.

#### Chimie, Pharmacie.

Fabrication de la céruse au moyen d'un procédé nouveau (Rapport de M. Riban au Conseil d'hygiène de la Seine).

— L'installation comprend six cuves carrées en grès, contenant un mélange de solutions de carbonate et de chlorate de sodium. Dans ce liquide sont plongées une série de lames de plomb verticales, disposées parallèlement, et séparées les unes de autres par un petit intervalle. Cette disposition rappelle, à s'y méprendre, celle de la plupart des accumulateurs. Les lames d'un certain ordre, les paires par exemple, sont réunies au pôle positif d'une source électrique, les autres au pôle négatif-L'électricité est fournie par les accumulateurs de la Com. pagnie Parisienne d'air comprimé, qui a donné asile à ces essais de fabrication.

Lorsque le courant passe, il se fait vraisemblablement à l'anode, où se rend l'action chlorique, du chlorate de plomb et consécutivement, avec le carbonate alcalin en solution, de l'hydro-carbonate de plomb, ou céruse, tandis que la soude se porte à la cathode. Des baguettes de bois, intercalées entre les lames de plomb et implantées dans un axe commun qui leur communique un mouvement oscillatoire, ont pour but, non seulement de maintenir l'homogénéité des bains par agitation, mais encore de racler, à mesure de la production, la céruse adhérente aux lames de plomb. La céruse tombe ainsi au fond des vases. On la retire mécaniquement, au moyen de pompes, pour la débarrasser, à l'aide d'un filtre-presse, de la majeure partie de l'eau et on la livre en pâte à la consommation. Les eaux restées dans les cuves, ou s'écoulant des filtre-presses, sont refoulées dans un petit réservoir, où un courant de gaz carbonique régénère le carbonate

de sodium, aux dépens de la soude qui avait été mise en liberté par le courant

On revient, de la sorte, au mélange primitif de carbonate et chlorate de sodium. Le gaz carbonique est fourni par une bombe en acier, qui le contient liquéfié.

On le voit, dans ce procédé extrêmement rapide, toutes les opérations, pour ainsi dire automatiques, s'effectuent au sein de l'eau, particulièrement le raclage de la céruse des lames par les baguettes oscillantes. Il n'y a donc pas de poussières, si ce n'est celles qui pourraient résulter de la dessiccation, sur le sol de l'atelier de la céruse délayée échappée accidentellement des appareils; mais le sol de l'atelier est imperméable et muni d'une rigole, des aspersions d'eau sont, dans ce cas, toujours possibles. La quantité de céruse fabriquée journellement, dans cette petite installation, atteint à peine une dizaine de kilogrammes; un seul ouvrier y suffit. La matière est livrée actuellement en pâte aqueuse; si les résultats sont satisfaisants, le développement de cette industrie comportera alors un moulin, pour obtenir la céruse à l'huile plus propre à la vente.

Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse; par M. Berthelot (1). — On sait que Liebig a proposé de doser l'oxygène dans les mélanges gazeux en l'absorbant au moyen du pyrogallate de potasse : ce procédé très commode et expéditif est demeuré en usage, quoique moins exact que l'analyse par détonation. Son principal défaut consiste dans la formation simultanée d'une petite quantité d'oxyde de carbone, d'abord méconnue. D'après les observations des auteurs, elle s'élève dans certaines conditions jusqu'à 3 et 4 centièmes du volume de l'oxygène absorbé, pour tomber dans d'autres à 1 centième et même à 0,6, sans que les conditions qui président à ces variations soient connues.

Il résulte des expériences de M. Berthelot que, pour

<sup>(1).</sup> Ac. d. sc. CXXVI, 12 avril 1898.

ne donner naissance qu'à des quantités négligeables d'oxyde de carbone, l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse doit être effectuée en présence d'un excès notable de potasse et avec une dose de pyrogallol capable d'absorber, pour être saturée, quatre à cinq fois autant d'oxygène que le mélange mis en expérience en renferme.

On réalise ces conditions avec une solution très concentrée, capable d'absorber par exemple quatre-vingt-dix fois son volume d'oxygène, employée sous un volume supérieur au vingtième du volume gazeux analysé. Après l'avoir introduite dans les tubes destinés à l'analyse, on y ajoute soit de la potasse en solution aqueuse saturée; soit, et mieux, de petites pastilles de potasse solide, en proportion convenable, lesquelles se dissolvent rapidement dans la liqueur et déterminent, en quelques minutes, l'absorption complète de l'oxygène.

Ces expériences donnent lieu à une autre observation. qui n'est pas sans intérêt pour la connaissance même de la réaction chimique, accomplie par le fait de la fixation de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse. En effet, il résulte des faits observés que la réaction est la même pour des dilutions extrêmement différentes et qu'elle donne lieu à une même absorption d'oxygène, soit à 10°, soit à 62°; c'est-à-dire qu'elle demeure la même entre des limites de température très étendues. Elle est également la même depuis 1 équivalent de potasse jusqu'à 3 équivalents et plus; tandis qu'au dessous d'un équivalent elle est proportionnelle au poids de la potasse. Enfin, quand elle atteint sa limite, elle produit une fixation de 3 atomes d'oxygène; ce qui repond à la formule C'H' KO, ou plus simplement, en faisant abstraction du potassium : C'IIOO. Ces rapports représentent soit la formule du composé résultant, soit celle des produits de sa décomposition, telle que celle d'un oxyquinon. C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O<sup>8</sup>, formé avec séparation de H<sup>9</sup>O. Ce corps peut être isolé, en agitant la liqueur avec de l'éther après l'avoir rendue acide.

Nouvelle réaction très sensible et spécifique de l'acide citrique; par M. G. Deniges (1). — L'auteur résume d'abord les réactions connues:

- A. Insolubilité a chaud du citrate de calcium: 1º Soit par un excès d'eau de chaux; 2º soit par le chlorure de calcium, en milieu ammoniacal.
- B. Transformation de l'acide citrique en produits cétoniques. 1º Par les oxydants manganiques. Le produit citrique est chauffé avec MnO² ou avec MnO¹K, dans ce dernier cas jusqu'à décoloration. Dans le liquide ainsi traité, on décèle les composés cétoniques soit à l'état de dérivé bromé, blanc, par addition d'eau de brome; soit par transformation en iodoforme, avec un peu d'iode et d'un alcali caustique; soit à l'aide de la réaction de Legal (nitroprussiate de sodium, soude, puis acide acétique) qui fournit, comme on sait, une coloration rouge carmin. Cette application de la réaction de Legal ne paraît pas encore avoir été faite.
- 2º Par l'hypobromite de sodium. On chauffe le liquide renfermant l'acide citrique, libre ou combiné, avec un peu d'hypobromite de sodium jusqu'à décoloration de ce dernier, puis on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à coloration très faiblement rougeatre; on laisse refroidir et dans le cas de la présence de l'acide citrique on observe la formation d'un précipité blanc, se résolvant, lorsqu'il est abondant, en goutte-lettes de bromoforme. Ce précipité est, en effet, produit par une fine émulsion de ce corps (réaction inédite).
- 3º Par l'acide sulfurique concentré. Dans ce procédé, indiqué par A. Berg et C. Gerber pour la recherche de l'acide citrique dans les végétaux, ce corps doit être amené à une notable concentration sous forme de sel ammoniacal, après traitement successif du suc aqueux de la plante par l'acétate de plomb, l'hydrogène sulfuré. l'eau de chaux et l'oxalate d'ammoniaque.

Le produit finalement obtenu, évaporé à sec ou presque

<sup>(1)</sup> Bullet. de la soc. de Pharm. de Bordeux (Extrait).

à siccité, est placé dans un tube à essais et chauffé, pendant environ une heure à une heure et demie, à une température comprise entre 50° et 60° avec cinq à six fois son poids d'acide sulfurique pur à 66° B.: l'acide citrique est ainsi transformé en acide acétone dicarbonique.

On refroidit ensuite le mélange et on lui ajoute, en le maintenant dans l'eau froide, cinq à six fois son volume d'eau. Après cette dilution, on agite avec de l'éther et on décante soigneusement ce dernier. La solution éthérée est divisée en deux parties que l'on évapore dans des capsules.

Le premier résidu est repris par un peu d'eau et additionné d'une solution étendue de perchlorure de fer qui donne une coloration violet rougeâtre avec l'acide acétone dicarbonique.

Le second est additionné d'une solution récente très étendue de nitroprussiate de soude, puis d'une goutte de soude concentrée; il doit se produire une tache rouge intense et par agitation le mélange, tout entier, se colore en rouge orange.

Il n'est pas besoin d'insister pour montrer combien ce procédé est long et pénible, sans offrir des garanties certaines de spécificité absolue.

C. Réaction colorée empirique. — En chauffant pendant six heures, à 110-120°, dans un petit tube épais, scellé à la lampe, un mélange d'acide citrique et de dix fois son poids d'ammoniaque, puis, après refroidissement, abandonnant à l'air le liquide, placé dans une capsule, on obtient, comme Sarandinaki l'a montré, une coloration bleue ou verte intense.

De ces diverses réactions celles de la première catégorie, les plus classiques, sont fort peu sensibles et difficiles à appliquer dans un mélange; quant aux autres, ou bien elles ne sont pas spécifiques, ou bien leur difficulté d'obtention les rend pratiquement inapplicables, au moins dans le cas général.

D. MÉTHODE DE L'AUTEUR. — Présence de l'acide citrique dans une solution aqueuse de cet acide ou d'un citrate. —

Soit, par exemple, une solution aqueuse d'acide citrique à 1 ou 2 p. 100.

On mettra dans un tube 5<sup>cc</sup> de cette solution et 1<sup>cc</sup> de sulfate mercurique ainsi composé :

On portera à l'ébullition et, retirant du feu, on ajoutera cinq ou six gouttes d'une solution à 2 p. 100 de permanganate de potassium. Le mélange se décolorera bien vite et aussitôt après il se formera un trouble, puis un précipité blanc. Pour les liqueurs très étendues, il suffira d'une goutte de permanganate; on peut ainsi déceler moins d'un demi-milligramme d'acide citrique dans la prise d'essai.

Présence de l'acide citrique dans un suc végétal (jus de citron ou d'orange, par exemple). — On met dans un tube quelques gouttes de jus de citron ou d'orange, on ajoute 4 à 5<sup>ce</sup> d'eau et on opère comme dans le cas d'une solution aqueuse d'acide citrique.

Pour le jus de citron ou d'orange, on peut sans inconvénient ajouter cinq à six gouttes de permanganate; on diminue la dose de ce réactif pour les sucs plus pauvres en acide citrique.

Petites quantités d'acide citrique en présence de grandes quantités d'acide tartrique. — Supposons qu'on ait à essayer un échantillon donné d'acide tartrique au point de vue de la présence possible d'acide citrique. On opérera comme il suit :

Peser 15° d'acide tartrique à essayer (échantillon moyen), dissoudre à chaud dans 50° d'eau (1). Mettre dans un tube 5° de la solution refroidie, ajouter rapidement 1° de la solution à 2 p. 100 de permanganate et chauffer jusqu'à ce que le mélange prenne une teinte brune et dégage quelques bulles gazeuses; à ce moment,

<sup>(1)</sup> Pour cet essai, il ne faudra jamais opérer sur des solutions renfermant plus de 2 p. 100 d'acide tartrique.

retirer du seu et attendre que le liquide soit entièrement décoloré, ce qui est très rapide.

Ajouter alors 1<sup>ce</sup> de sulfate mercurique et porter juste à l'ébullition. On obtiendra un trouble blanc très net, avec un 1/2 p. 100 et même moins d'acide citrique. Dans le cas d'absence de cet acide, le liquide chauffé resterait incolore et limpide.

Acide citrique dans le vin. — Depuis un certain temps, on ajoute fréquemment de l'acide citrique aux vins, surtout aux blancs, non seulement parce que cet acide n'a pas, comme l'acide tartrique, l'inconvénient de précipiter de la crème de tartre, mais surtout parce qu'on le considère comme indécelable aux analyses courantes et qu'il permet ainsi de faire passer comme normaux et naturels des vins dont la somme acide-alcool est inférieure aux moyennes légales et qu'on rehausse en acidité par l'acide citrique pour faire rentrer cette somme dans la normale.

Pour cela, que le vin soit blanc ou rouge, on en additionne 10<sup>cc</sup> de 1<sup>cr</sup> à 1<sup>cr</sup>,50 de bioxyde de plomb, on agite vivement, on ajoute 2<sup>cc</sup> de sulfate mercurique, on agite encore quelques instants et on filtre, en repassant les premières portions toujours troubles par du bioxyde de plomb en suspension.

5 à 6<sup>ce</sup> du filtrat sont portés à l'ebullition, on retire du feu; puis, aussitôt après, on ajoute une goutte de permanganate potassique à 2 p. 100 et on agite; après décoloration, on ajoute une autre goutte de caméléon dans les mêmes conditions, et ainsi de suite jusqu'à dix gouttes.

Les vins normaux, ainsi traités, ne donnent qu'un louche extrêmement faible et encore pas toujours immédiat; ce louche est dù aux traces d'acide citrique (5 à 6<sup>re</sup> par litre, en moyenne) que renferment tous les vins, fait non encore signalé.

S'il y a eu addition d'acide citrique, déjà à la dose de 0<sup>gr</sup>,10 par litre, le trouble est nettement accusé; il va en croissant avec la quantité de cet acide et, à partir de 0<sup>gr</sup>,40 par litre, il est accompagné d'un précipité flocon

neux. L'opération se fait en quelques minutes à peine. L'intensité de l'opalescence obtenue permet de juger

approximativement de la quantité d'acide ajoutée.

Acide citrique dans le lait. - L'étude des concrétions que présentent fréquemment les laits condensés et dans la composition desquelles entre surtout du citrate de chaux, a conduit Soxhlet (1), puis Henckel (2), à rechercher l'acide citrique dans le lait de vache, où il se trouve, d'après ces auteurs, à la dose d'environ 16° par litre. Scheiber (3) a également étudié cette question.

La méthode suivie par ces auteurs pour déceler l'acide citrique était longue, pénible, et nécessitait qu'on opérat sur une grande masse de liquide d'essai. Elle ne se prétait pas à la recherche de cet acide dans les laits dont on ne possède que de petites quantités; quant au dosage. il était très approximatif.

Plus tard (4). L. Vaudin a confirmé les faits indiqués par les auteurs précédents et indiqué que la dose d'acide citrique par litre était de 1sr à 1sr,50 dans le lait de vache, de 0<sup>gr</sup>,60 à 0<sup>gr</sup>,80 dans le lait de jument. Il a de plus prouvé que l'acide citrique, qui se trouve à l'état de sel alcalin dans le lait, contribue pour la plus grande partie, sinon entièrement, à maintenir en dissolution le phosphate de chaux du sérum lacté.

Dans ses expériences. Vaudin a été également obligé d'opérer sur de grosses quantités de lait; c'est ainsi que la recherche de l'acide citrique dans le lait de vache a été effectuée de la façon suivante :

20 litres de lait frais, écrémé à la machine centrifuge. sont coagulés par la présure.

Le sérum obtenu est traité par 4 à 5<sup>gr</sup> d'acide acétique. clarifié avec du blanc de Meudon en faisant bouillir quelques instants et filtré. On traite par de l'acétate de

<sup>(1)</sup> Landw. Versuchst., p. 101, 1888.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 143, 1889,

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 153, 1889.

<sup>(4)</sup> Annales de l'Institut Pasteur, p. 502, 25 juillet 1894.

plomb le liquide obtenu; il se forme un précipité qui est recueilli sur un filtre, lavé, délayé ensuite dans l'eau distillée et soumis à un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est séparé par filtration et le liquide clair, après concentration dans le vide à une basse température, est traité par un excès d'éther à 65°. On laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment; on décante ensuite la couche éthérée et on distille. Le résidu aqueux est placé dans le dessiccateur. On obtient ainsi des cristaux légèrement colorés qu'on essore et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations avant de les identifier par leurs propriétés physico-chimiques.

Le procédé Deniges permet, avec très peu de lait, de montrer en quelques instants, à un cours, la présence de l'acide citrique dans le lait de vache, de rechercher cet acide dans les autres laits et d'en faire un dosage suffisamment approché par la méthode diaphanométrique, en opérant par comparaison.

Pour l'appliquer, on met dans un tube 10<sup>ex</sup> de lait (1, 2<sup>ex</sup> d'une solution de métaphosphate de soude à 5 p. 100 et 3<sup>ex</sup> de sulfate mercurique; on agite et on filtre en rejetant les premières portions écoulées, le plus souvent louches.

On porte à l'ébullition 5 à 6<sup>cc</sup> du filtrat, on enlève du feu et on ajoute goutte à goutte, en agitant chaque fois, du permanganate de potassium à 2 p. 100. Dans le cas du lait de vache, on obtient, après addition de quatre ou cinq gouttes, un trouble blanc très marqué; puis, en continuant de verser le caméléon, il se forme, vers huit à dix gouttes, un précipité blanc floconneux accompagné de coloration jaunâtre lorsqu'il y a un lèger excès de permanganate. On peut faire disparaître cette coloration jaunâtre par quelques gouttes d'eau oxygénée.

Dans tous les essais qui précèdent, on s'est assuré que

<sup>(1)</sup> Pour le lait de vache, dont on a facilement une grande quantité, on peut doubler les doses indiquées.

les substances qui peuvent accompagner l'acide citrique: acides acétique, tartrique, malique, succinique, lactique, etc., glycérine, gommes, glucose, saccharose, lactose, étaient négatives au point de vue de cette réaction. Ceux de ces corps qui sont les plus facilement oxydables, notamment les acides tartrique, malique et lactique, protègent seulement un peu l'acide citrique contre l'attaque par le caméléon, aussi faut-il en leur présence, pour avoir des résultats positifs, forcer la dose du réactif.

Un excès de chlorures, bromures et iodures ou des acides binaires correspondants, gêne la réaction, aussi convient-il de s'en débarrasser par agitation avec du sulfate d'argent.

Enfin, dans le cas où l'acide citrique serait accompagné d'acides actifs par eux-mêmes sur SO'Hg, comme l'acide oxalique, ou bien on forcerait un peu la dose de ce réactif et on filtrerait après avoir porté à l'ébullition et avant d'ajouter le caméléon, ou bien on oxyderait d'abord le mélange à chaud, en milieu acétique, par un léger excès de caméléon qu'on réduirait par quelques gouttes de H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, ou d'acide tartrique, et on ferait agir le sulfate mercurique pour avoir le trouble ou le précipité cherché.

Essai de la pepsine, par M. Allen (1). — Le procédé proposé par M. Allen repose sur la propriété que possède l'eau bromée, en milieu acidulé par HCl, de précipiter tous les albuminoïdes (albumine, albumoses, peptone), sans précipiter les autres corps azotés (urée, créatine, créatinine, leucine, tyrosine, etc.).

Mode opératoire. — On fait digérer pendant trois heures à une température de 40°, 1<sup>gr</sup> d'albumine d'œuf avec 10<sup>egr</sup> de la pepsine à essayer, dissous dans 20<sup>eg</sup> d'eau et additionnés de 25<sup>eg</sup> d'HCl décinormal.

Lorsque les trois heures sont écoulées, on neutralise au moyen de 25<sup>ec</sup> de solution décinormale de carbonate de

<sup>(</sup>i) Pharm. Journ., 1897, p. 551, d'après Ann. de Chim. Analyt., 15 avril 1898.

soude, et on chauffe au bain-marie à 90° pendant dix minutes; on laisse refroidir; on complète 100° et on filtre; le précipité retenu sur le filtre est la syntonine, qu'on dose par la méthode Kjeldahl.

On prend 50ce du filtratum dans lequel on ajoute du sulfate de zinc en poudre jusqu'à saturation, afin de précipiter les albumoses; après un contact d'une demiheure, on filtre, pour séparer les albumoses qui sont mélangés à la pepsine. On dose encore ces albumoses par la méthode Kjeldahl; mais on a soin de retrancher du résultat obtenu la quantité d'azote provenant de la pepsine, ce qui est facile, si on a eu la précaution de doser préalablement l'azote dans la pepsine à essayer.

La peptone se trouve dans le liquide filtré saturé de sulfate de zinc; on la précipite par l'eau bromée en excès après acidulation par l'HCl; on filtre sur un entonnoir garni d'un tampon d'ouate, et, après lavage du précipité, on y dose l'azote par le procédé Kjeldahl, en y joignant le tampon d'ouate qui retient une certaine portion du précipité.

Le liquide séparé ne contient plus que des substances azotées non albuminoïdes.

## Hygiène.

Recherche de la sciure de bois dans les farines; par M. G.-A. Le Roy. — La recherche de l'adultération, par la sciure de bois, des farines de froment de qualité inférieure, connues industriellement sous le nom de recoupes, etc., et celle des farines d'orge, d'avoine, etc.. qui contiennent normalement des débris cellulosiques provenant du grain lui-même, est assez difficile à établir. L'auteur a tenté d'appliquer à la divulgation de cette falsification les réactions colorées produites sur la cellulose par différentes substances telles que l'orcine. l'amidol, la diméthylparaphénylènediamine, la phloroglucine, réactions connues mais non appliquées jusqu'alors dans ce but spécial. La phloroglucine employée

en solutions alcooliques, fortement acidifiée par l'acide phosphorique, a donné d'excellents résultats. Une telle solution, dont on imbibe la farine suspecte, donne, après un chauffage très léger, une coloration intense rouge carminé aux particules de sciure de bois; la coloration qu'elle produit sur les matières cellulosiques provenant du grain lui-même est nulle ou à peine marquée, du moins dans les premiers temps: les particules d'amidon restent incolores. L'observation peut se faire à l'œil nu, ou mieux avec une forte loupe. La solution chlorhydrique de phloroglucine agit dans les mêmes conditions trop énergiquement; la différence de coloration entre les particules de cellulose-bois et de cellulose-grains est moins tranchée.

Sur l'emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone et sur la transformation de ce gaz, à la température ordinaire, en acide carbonique; par MM. Potain et Drouin (1).

— La présence de l'oxyde de carbone dans l'air, même en proportions très petites, peut être constatée à l'aide du chlorure de palladium. Il suffit de faire passer l'air vicié en bulles très fines à travers une solution étendue de ce sel à la température ordinaire.

Les auteurs se sont servis, pour obtenir ce résultat, d'un long tube effilé à son extrémité et plongeant, par cette extrémité, dans un autre tube de calibre peu différent. fermé à sa partie inférieure et contre le fond duquel la pointe du premier vient appuyer. L'espace compris entre les deux tubes est hermétiquement fermé en haut par une bague en caoutchouc. Le tube extérieur possède une tubulure latérale par laquelle on peut établir une aspiration. L'autre, coudé à sa partie supérieure, est mis en communication avec la source de l'air à examiner.

Dans cet appareil on introduit, avant de le clore, 10<sup>ce</sup> d'une solution de chlorure de palladium à 1/1000, conte-

<sup>(1)</sup> Ac. d. Sc., CXXVI, 938, 28 mars 1898.

nant par conséquent 1<sup>mgr</sup> de chlorure et acidifié par l'addition de 2 gouttes d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on établit, par un moyen quelconque, une aspiration sur la tubulure du tube extérieur, l'air pénètre par l'extrémité effilée du tube intérieur et ses bulles, s'écrasant sur la surface à laquelle celle-ci est appliquée, traversent le liquide dans une étendue de 0<sup>m</sup>,20 sous la forme d'une véritable poussière de bulles gazeuses qui multiplient les surfaces de contact.

Pour peu que cet air contienne de l'oxyde de carbone. le chlorure est en partie décomposé et du palladium se dépose en couche noirâtre sur les parois du tube. Ce dépôt témoigne de la présence d'un gaz réducteur et, dans le cas particulier, de l'oxyde de carbone. Il n'est aisément appréciable qu'autant que l'oxyde de carbone se trouve dans l'air en quantité assez sensible, et il ne saurait d'ailleurs en indiquer la proportion, même d'une façon approximative. Mais, par suite de la décomposition du chlorure, la solution, primitivement d'un jaune très accentue, se décolore progressivement. Si, après avoir fait passer dans l'appareil une quantité d'air déterminée, on verse le liquide filtré dans un petit tube à fond plat et si, à côté de celui-là, on en place un autre semblable, contenant une partie de la même solution n'avant point subi le contact du gaz, on constate aisément, en regardant le liquide par sa face supérieure, une différence de coloration proportionnelle à la quantité de chlorure de palladium qui a disparu. Après avoir égalisé les teintes, en faisant varier le niveau de liquide, il suffit de mesurer la hauteur de celui-ci, dans chacun des tubes, pour avoir une mesure assez exacte de la quatité de chlorure décomposée.

Cette quantité est très éloignée de celle qu'indiquerait la théorie pour une quantité déterminée d'oxyde de carbone traversant l'appareil, si la réaction était complète et si tout l'oxyde de carbone était transformé. La plus grande partie échappe, et c'est sulement d'une façon empirique qu'on peut déterminer la quantité d'oxyde de carbone que représente une certaine quantité de chlorure disparue, c'est-à-dire le coefficient de l'appareil. Quand on opère d'une façon toujours identique, ce coefficient varie très peu.

Par cette méthode on distingue très aisément et avec assez de précision la présence de 1<sup>cc</sup> d'oxyde de carbone dans 10 litres d'air, c'est-à-dire à l'état de dilution de 1/10000. Avec une quatité d'air plus grande, on peut reconnaître des proportions d'oxyde de carbone beaucoup moindres. Il est difficile, toutefois, d'obtenir empiriquement un coefficient pour le cas de dilution extrême, qui exige une opération prolongée, et cela parce qu'on ne saurait conserver longtemps un pareil mélange gazeux sans altération. Enfermé dans un espace clos avec de l'air atmosphérique à la température ordinaire, l'oxyde de carbone disparaît et, à sa place, on trouve de l'acide carbonique.

Le 2 août de l'année dernière, on a enfermé dans des ballons de verre, de la contenance de 5 litres à 10 litres, de l'air atmosphérique, sec ou humide, mais dans les deux cas débarrassé complètement d'acide carbonique, et une proportion d'oxyde de carbone de 1/1000. Ces ballons, soigneusement fermés, ont été laissés dans le laboratoire à l'abri du soleil. Quarante-deux jours après, on n'y a plus trouvé aucune trace d'oxyde de carbone, mais de l'acide carbonique en quantité à peu près équivalente. Il semble donc que, même à la température ordinaire, l'oxyde de carbone s'oxyde.

Ayant à la même époque enfermé dans un ballon semblable la même proportion d'oxde de carbone avec de l'azote, on a retrouvé (une fois au bout de quarante-deux jours, une autre fois au bout de soixante-quatorze jours) la quantité d'oxyde de carbone que l'on y avait mise, et il n'y avait pas de traces sensibles d'acide carbonique.

La disparition de l'oxyde de carbone s'opère progressivement. Tandis que du trente-neuvième au quarantedeuxième jour il n'existait plus dans les ballons de traces appréciables d'oxyde de carbone, dans un cas il n'y en avait déjà plus au vingt-neuvième jour que 1/10 environ de la quantité introduite. La diminution est ordinairement rapide dans les premiers jours, et se ralentit peu à peu; si bien que la perte ayant été trouvée le quatrième jour de 27 p. 100, le vingt-deuxième elle n'était encore que de 54 p. 100.

La raison qui ralentit ainsi progressivement la transformation de l'oxyde de carbone, malgré la présence d'une quantité d'oxygène toujours sensiblement égale, paraît être la présence même de l'acide carbonique produit.

1º On peut donc, à l'aide du chlorure de palladium, reconnaître la présence dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone.

2º Ce procédé permet un dosage approximatif qui, dans la pratique, suffirait à fournir des indications utiles au point de vue de l'hygiène.

3º L'oxyde de carbone mélangé à l'air en petite quantité et à la température ordinaire se transforme lentement en acide carbonique. Cette transformation est retardée et limitée par la présence même de l'acide carbonique.

4º Elle explique sans doute comment, malgré les quantités considérables d'oxyde de carbone produites incessamment dans une grande ville comme Paris, on n'en trouve cependant pas de traces notables dans l'air, si ce n'est au voisinage même des sources de production.

Rapport sur les boissons alcooliques (extrait), présenté par une sous-commission à la commission extra-parlementaire du Monopole de l'alcool; M. Duclaux, rapporteur, 1898.

Votre sous-commission de l'hygiène s'est uniquement préoccupée, dans ses premières séances, de ce qu'on pourrait appeler le côté physiologique du problème de l'alcoolisme. Tous les projets de monopole ou de rectification publiés jusqu'ici visent avant tout une réforme hygiénique; c'est la valeur morale et sociale qu'on leur supposait sous ce rapport, bien plus que leur incertaine valeur fiscale, qui leur a fait rapidement tant et de si chauds partisans. Il a paru à votre sous-commission

qu'elle se devait et qu'elle vous devait d'attirer l'attention du public sur le degré de solidité de ces espérances hygiéniques, de dresser le bilan de ce qu'on pouvait attendre dans cette voie, des mesures proposées, d'indiquer les barrières naturelles devant lesquelles toute action législative devint impuissante, bref, d'établir les principes dont les pouvoirs publics ne peuvent faire autrement que de s'inspirer sous peine d'échouer dans leur œuvre.

Tout d'abord une question préliminaire s'est posée devant elle. Avait-elle le droit, au nom des principes, de proscrire l'alcool sous toutes ses formes, même sous celle de vin, de bière, de cidre? Il lui a paru que cet ostracisme absolu n'était pas autorisé. Le vin a une histoire hygiénique remplie de vicissitude. Les vieux médecins le pronaient. Il était encore très en honneur il y a quarante ans. On en médit aujourd'hui. C'est peut-être qu'en moyenne il est plus mauvais qu'autrefois et qu'il y entre moins de raisin. Mais ce qui prouve que ce n'est pas là la seule cause, c'est que beaucoup des médecins qui proscrivent la vin rouge acceptent le vin blanc, qui est encore plus facile à falsifier. Quoi qu'il en soit, il y a contre le vin un courant d'opinion provoqué par les mauvais vins, mais qu'il serait injuste d'étendre aux bons. Une Commission, instituée en juillet 1895 auprès du ministère de l'Instruction publique, et dont faisait partie notre collègue le docteur Lancereaux, a été bien inspirée de dire que « l'usage modéré des boissons fermentées produit une légère stimulation du système nerveux. Le cidre détermine une augmentation de la sécrétion urinaire: la bière à petites doses excite la faim; le vin agit plus particuliérement comme stimulant. » Mise en présence de la même question, votre sous-commission a cru devoir être encore plus prudente; elle n'a pas voulu parler des avantages de la consommation du vin, de la bière. du cidre, du poiré: elle a seulemant exprimé l'opinion que leur usage modéré est sans inconvénient.

Il est entendu que le terme modéré n'est pas défini.
parce qu'il n'est pas définissable. Il faudrait faire entrer

dans sa définition à la fois celle du vin et celle du consommateur, et cela n'est pas possible. Mais chaque consommateur sait ce que représente pour lui une dose moderee, et tout ce qu'a voulu faire la sous-commission est de tranquilliser ce consommateur sur les suites prochaines ou éloignées de son penchant, à la condition qu'il se modère. Elle y est autorisée, au nom de la science qui ne nous montre dans le vin et la bière bien préparés aucun principe nocif, au nom de l'expérience qui, pendant des siècles, a témoigne que l'usage modéré de ces boissons était inoffensif, au nom de l'intérêt agricole des cultures qui aboutissent au vin, à la bière et au cidre, au nom enfin (mais je mets cette considération en dernier lieu) du danger qu'il v a à se montrer intransigeant dans une affaire, même quand on la traite au nom des principes. Il faut accorder quelque chose au consommateur quand on veut obtenir de lui quelque chose.

Ce premier point établi, le terrain était déblayé. L'alcool se présente à la consommation non seulement dans les boissons fermentées mais aussi dans les eaux-de-vie qu'on en retire, ou bien encore dans les flegmes provenant de la distillation des moûts fermentés de betteraves, de grains et de fruits de diverse nature. Dans ces flegmes et eaux-de-vie, l'alcool est à un degré de concentration qui en change l'effet sur l'organisme.

Il est absorbé plus rapidement dans l'estomac, passe en plus grande abondance dans la circulation générale, et l'effet d'excitation qu'il amène lorsqu'il est en petite quantité augmente et peut devenir dangereux lorsque cet effet est porté trop haut chez celui qui s'énivre ou lorsqu'il se répète trop souvent chez celui qui prend l'habitude de l'alcool. Or, toute sensation, même la plus agréable, même la plus utile, lorsqu'elle est trop exaltée, devient un danger. Il en est de même pour l'excitation alcoolique qui, même produite au moyen d'alcool tout à fait pur, est nuisible à la santé, dès qu'elle devient trop violente ou trop fréquente.

Ce n'est pas tout : les flegmes et eaux-de-vie contien-

nent tous, en proportions variables, des aldéhydes, des alcools supérieurs et d'autres produits provenant soit des fermentations variées dont le moût a été le siège, soit des matières premières qui ont servi à les obtenir. Toutes ces substances, que nous appelons du nom impropre d'impuretés, sont toxiques, bien plus toxiques à volume égal que l'alcool. C'est ce que nous ont montré les premières, les belles expériences de MM. Laborde et Magnan, et ce qui a été confirmé depuis par une foule de physiologistes. Le danger propre de ces substances s'ajoute au danger de l'alcool qui les a entraînées avec lui, de sorte qu'il y a plus d'inconvénients à boire un alcool chargé d'impuretés qu'un alcool au même degré qui n'en contiendrait pas.

C'est de cette conséquence très juste que sont partis tous les projets qui visent à résoudre hygiéniquement le problème de l'alcoolisme en améliorant la rectification. Supprimons ces impuretés, ont-ils dit, et nous obtiendrons un alcool à peu près inoffensif, que le consommateur pourra absorber et l'État vendre en grandes quantités, et qui enrichira le trésor sans appauvrir la race. C'e serait l'idéal; mais votre sous-commission était obligée de s'en tenir aux réalités.

Elle a d'abord établi comme principe qu'il n'y a aucun alcool distillé qui soit hygiénique, et qu'au delà d'une certaine limite l'alcool éthylique le plus pur devient dangereux. Cette limite est, il est vrai, assez élevée pour lui, plus élevée que pour les autres alcools et les substances qualifiées d'impuretés, Mais il a paru inutile de la fixer, parce que l'alcool tout à fait pur est imbuvable. Le consommateur ne le recherche ou ne l'accepte qu'accompagné de quelques-unes de ces impuretés qui lui donnent son goût, son parfum ou son cachet; de sorte que si en rectifiant l'alcool on le rend plus inoffensif, on lui enlève d'un autre côté sa clientèle...

Conclusions. — 1º L'alcool, lorsqu'il est consommé à l'état de vin, de bière, de cidre, de poiré, etc.... est une substance dont l'usage modéré est sans inconvénients lorsque ces boissons sont bien préparées.

2º Aucun alcool distillé n'est hygiénique, et, au delà d'une certaine limite, l'alcool le plus pur devient dangereux.

3° Les impuretés naturelles qui accompagnent à la distillation l'alcool de fermentation ajoutent leur danger propre au danger de l'alcool qui les contient.

4º Dans les alcools livrés à la consommation, même les plus mal rectifiés, l'action nocive des impuretés est loin d'égaler l'action nocive de l'alcool qui les contient.

5° Le danger est beaucoup plus grand avec les essences. bouquets et autres ingrédients artificiels qu'on ajoute à l'alcool pour en faire les vermouths, apéritfs, absinthes du commerce, etc. L'action nocive de ces substances, même lorsqu'elles sont les plus pures et les mieux choisies, peut augmenter dans une large mesure l'action nocive de l'alcool qui les contient.

6º On ne connaît aucune substance qui soit agréable au goût, capable de donner à l'alcool pur une des saveurs réclamées par le consomnateur, et qui ne soit pas en même temps une substance dangereuse pour qui la consomme habituellement.

7º Én ce qui concerne les alcools de distillation, il est souhaitable de les voir ramenés à un taux de pureté qui les rende le plus inoffensifs possible; mais on ne peut espérer trouver la solution du problème de l'alcoolisme dans l'amélioration de ces produits.

En ce qui concerne les liqueurs alcooliques fabriquées avec des bouquets ou des essences, elles présentent un tel danger pour la santé publique qu'il faut chercher autant que possible à en restreindre l'usage; on doit essayer aussi de rendre plus inoffensifs les ingrédients qui servent à les fabriquer; mais on n'en connaît pas qui satisfassent à la fois le consommateur et soient sans action nocive sur ses organes.

8° Toute réforme qui veut être hygiénique doit s'attacher d'abord et surtout à diminuer la quantité d'alcool consommé, et, en second lieu, à en améliorer la qualité.

### BIBLIOGRAPHIE

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles; par M. C. Crinon.

Ce livre est un répertoire de médicaments introduits (1) dans la thérapeutique depuis une dizaine d'années. Parmi ceux qui ont été ajoutés dans cette nouvelle édition. nous signalerons l'Actol, l'Anilipyrine, l'Apolysine, l'Argonine, la Benzacétine, le Bismal, le Chinosol, le Chlorosalol, le Citrophène, la Crésochyne, la Cryofine, les Eucaïnes A et B, l'Euquinine, la Formopyrine, la Glucine, le Glutol, l'Hémol, l'Holocaïne, l'Hydrargyrol, l'Hydrargyroseptol, l'Ichtalbine, l'Iodothyrine, l'Itrol, l'Orphol, l'Orthoforme, l'Ovarine, les Phosphate et Phosphite de gaïacol, le Pyramidon, la Pyrantine, la Saliformine, le Sanoforme, la Somatose, la Tannalbine, les Tannoformes, la nouvelle Tuberculine de Koch et le Xéroforme.

L'article ayant pour titre : Aldéhyde formique, a été complètement refait et mis au courant des derniers travaux sur ce corps.

En ce qui concerne les médicaments qui n'ont eu ou ne paraissent avoir qu'une existence éphémère, l'auteur se contente de les signaler et de leur consacrer quelques lignes. Les développements, donnés à chacun, paraissent très bien proportionnés à l'importance de la substance à laquelle l'article est consacré.

Ce volume s'adresse aux pharmaciens comme aux médecins.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, CXXVI, 18 avril 1898. — Jarry: Bromures d'argent ammoniscaux. — J. Cavalier: Monoéthers phosphoriques. — G. Denigès: Réaction générale des carbures éthéniques; combinaisons mercuriques correspondantes. — A. Valeur: chaleur de formation de quelques quinones à poids moléculaire élevé. — G. Belugou:

<sup>(1)</sup> Petit volume de 400 pages, 5° édition, chez MM Rueff et C', 106 boulevard Saint-Germain, 4 francs cartonné, Paris.

Chalcurs de neutralisation de l'acide éthylphosphorique. — F. E. Blaise: Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl 3, 3. — pentano 1, 5. — A. de Gramont: Analyse spectrale des composés non conducteurs par les sels fondus.

25 avril 1898. — A. Valcur: Sur les quinonoximes; thermochimic. — V. Thomas: Action chlorurante du chlorure ferrique dans la séric aromatique. — J. Cavalier: Sur les diéthers phosphoriques. — J. Laborde: ferments des maladies des vins.

Annales de pharmacie de Louvain. — Avril 1898. — Long et intéressant travail, de M. Schoepp, traduit et résumé du hollandais, sur la recherche et l'essai par voie microchimique de l'antifébrine, de l'exalgine, de la phénacétine et de la méthacétine, avec figures.

Annales de chimie analytique. — 15 avril 1898. — J. Froidevaux: Recherche de quelques matières colorantes, ajoutées au lait et plus particulièrement du rocou. — A. Ruffin: La chicorée, sa fabrication, ses altérations, ses falsifications.

Moniteur scientifique. — Mai 1898. — Notions actuelles sur l'électrolyse et l'électrosynthèse des composés organiques. Ce travail très étendu, quoique n'étant qu'un résumé, est très complet, il embrasse un nombre considérable de substances organiques.

# ACADÉMIE DE MÉDECINE

Prophylaxie de la tuberculose; par M. Grancher, rapporteur d'une commission de l'Académie de médecine.

Ce rapport, aussi remarquable dans la forme que par le fond, est trop étendu pour que nous puissions le reproduire en entier. Nous donnerons seulement aujourd'hui le but de ce travail saisissant et ses conclusions, sauf à en étudier les diverses parties dans des numéros suivants.

Le savant auteur, après avoir rappelé, que Villemin, de 1865 à 1869, a établi la contagiosité de la tuberculose, que la découverte du bacille tuberculeux par M. R. Koch, en 1882, a confirmé les recherches de Villemin, déclare, dans un historique rapide, que tout le monde est convaincu de cette contagiosité; que, comme il l'a dit depuis longtemps, la tuberculose est curable et évitable et il

demande que l'Académie de médecine suscite partout l'application des mesures d'hygiène qu'il convient d'opposer au bacille tuberculeux.'

La commission désire que l'Académie pénètre avec elle dans chacun des milieux sociaux, dise pour chacun d'eux quelles mesures sanitaires sont immédiatement applicables, et qu'après avoir fixé la formule, l'Académie, dans la mesure du possible en surveille et dirige l'exécution.

Pour M. Grancher et la commission, l'heure n'est pas venue de solliciter des pouvoirs publics une législation sanitaire nouvelle parce que cette loi nouvelle, si on l'obtenait, rencontrerait tant de difficultés, tant d'impossibilités même qu'il vaut mieux ne pas faire intervenir le législateur.

Voici les conclusions générales proposées au vote de l'Académie :

- 1º L'Académie confirme le sens de ses conseils et de son vote de 1890 qui visent trois mesures de prophylaxie:
- a) Recueillir les crachats dans un crachoir de poche ou d'appartement contenant un peu de solution phéniquée à 4 p. 100 et colorée, ou au moins un peu d'eau.
- b) Éviter les poussières en remplaçant le balayage par le lavage au linge humide.
- c) Faire bouillir le lait, quelle que soit la provenance, avant de le boire.
- 2º En ce qui concerne la famille, l'Académie recommande aux médecins l'application soutenue de ces mesures de défense dès que la tuberculose est ouverte; elle leur recommande aussi de maintenir, si possible, la tuberculose à l'état fermé, par un diagnostic précoce et un traitement approprié.
- 3º Pour l'armée, l'Académie demande la réforme temporaire qui convient aux tuberculeux du premier degré avant l'expectoration bacilliaire, et la réforme définitive dès que les crachats contiennent le bacille de Koch. Et elle fait appel à l'entente cordiale du commandement et

du service de santé pour l'application dans toutes les casernes, des trois mesures énoncées plus haut.

- 4º L'école, l'atelier, le magasin, etc., relevant de l'instituteur, du patron, du chef d'industrie, etc., l'Académie ne peut que leur rappeler l'importance de cette question d'hygiène et la simplicité, la facilité des moyens qui suffisent à la réaliser, c'est-à-dire à combattre efficacement l'extension de la tuberculose qui menace toutes les familles.
- 5° L'Académie approuve les conclusions du travail de la commission hospitalière en ce qui concerne les malades et l'hygiène de nos hôpitaux, à savoir:
- a) Isolement des tuberculeux dans des pavillons ou salles séparées, en attendant la création de nouveaux sanatoria.
- b) Antisepsie des salles des tuberculeux, et des salles communes, notamment par la réfection des planchers et la suppression du balayage.
- c) Amélioration du corps des infirmiers par une paye plus haute, un meilleur recrutement et une retraite.
  - d) Création d'un corps d'infirmiers sanitaires.
- 6º L'Académie approuve aussi les restrictions de la loi en projet et des arrêtés nouveaux concernant la chair musculaire des animaux tuberculeux.

La saisie totale et la destruction de cette chair doivent être réservées à des cas assez rares de tuberculose généralisée et d'hecticité. Elle recommande aux cultivateurs l'emploi diagnostique de la tuberculine. et l'élimination, par la boucherie, de leurs animaux légèrement tuberculeux et partant, inoffensifs.

7º Enfin, l'Académie, voulant marquer l'intérêt exceptionnel qu'elle attache à la continuité de son action en faveur de la prophylaxie de la tuberculose, créé une nouvelle commission permanente dite Commission de la prophylaxie de la tuberculose, qui aura pour objet d'encourager et de coordonner tous les efforts contre l'envahissement du bacille tuberculeux.

# La cirrhose des buveurs et le plâtrage; par M. Alf. Riche (fin) (1).

II. — En discutant la deuxième proposition de M. Lancereaux, j'étais sur un terrain solide, parce que mon argumentation repose sur des faits d'expérience de l'ordre de ceux que j'étudie journellement, pour lesquels j'ai acquis une certaine compétence.

Il en est tout différemment au sujet de sa première proposition :

« La cirrhose hépathique est engendrée spécifiquement par l'abus du vin. »

Je n'aurais pas la témérité d'en entreprendre la discussion, si j'étais réduit à mes propres lumières, mais je vais le faire, soutenu, non pas par une voix amie — elle est éteinte — mais par un souvenir, très présent encore, de mes conversations sur ce sujet avec un médecin de haute valeur, le D' Hanot, si fatalement et si prématurément enlevé à la science.

D'ailleurs, ma conclusion sera seulement de susciter de nouvelles expériences.

On trouvera la doctrine de Hanot développée dans un remarquable rapport qu'il a présenté, en 1895, au Congrès français de médecine à Bordeaux (2).

Il y rappelle que M. Lancereaux admet une action spéciale du vin dans les phénomènes de l'alcoolisme; que M. Lafitte (3) et M. Létienne (4) ont établi par l'expérience qu'il n'y a pas lieu de considérer la cirrhose atrophique du foie comme une manifestation de l'alcoolisme parce que des animaux, auxquels on a fait absorber pendant un certain temps des liquides alcooliques divers, présentent des lésions du foie qui n'ont pas de ressemblance avec la cirrhose atrophique.

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], VII, 417, 1898.

<sup>(2)</sup> Chez Gounoulhou, rue Guiraude, 11, Bordeaux.

<sup>(3)</sup> Thèse de la Fac. de médec., Paris, février 1891.

<sup>(4)</sup> Médecine moderne, nº 15, 1891.

Hanot en avait conclu que de nouvelles expériences étaient nécessaires et il les avait confiées à son interne, M. Boix (1). De ces expériences. il s'estimait en droit d'affirmer que l'alcool ne constitue pas à lui seul la raison pathogénique des cirrhoses du foie; que l'on rencontre fréquemment chez les dyspeptiques, en dehors de toute habitude alcoolique, un état pathologique qui se traduit par l'augmentation du volume de cet organe.

Il faut, d'après lui, tenir compte, dans l'étiologie des cirrhoses du foie, de diverses substances qui prennent naissance, par des fermentations, durant la digestion et surtout pendant les digestions anormales. Il cite les acides acétique, butyrique, valérianique et lactique, M. Boix avant constaté que ces substances produisent sur le foie une cirrhose atrophique, comparable à celle de Laënnec, tandis que l'alcool agit sur les cellules hépatiques en provoquant la dégénérescence graisseuse.

L'alcool ne serait donc pas le seul coupable dans l'étiologie des cirrhoses du foie.

Il ajoute que ces expériences donneraient l'explication de l'action spéciale du vin, signalée par M. Lancereaux, parce que cette hoisson, comme la hière et le cidre, s'acétifie rapidement lorsqu'elle est mal préparée.

Hanot considère donc qu'il y a lieu de distinguer avec le vin une action spéciale en dehors de l'action générale et fatale de l'alcool éthylique et des autres alcools. Ils ne différent que par un point de moindre importance, la cause de cette action. Pour l'un, ce sont des substances de fermentation, notamment les acides volatils de la série chimique, dite série grasse; pour l'autre, ce sont les sulfates : or, je crois qu'on ne peut pas l'attribuer à la minime proportion des sulfates du vin, de la bière et du cidre.

Au contraire, la conception de Hanot semble justifiée par les expériences de M. Boix, par les observations sur les vins acides dues aux docteurs Roché, Berthet et Lejeune.

<sup>(1)</sup> Thèse de la Fac. de médec. de Paris, 1895.

Le plâtrage a, en effet, pour résultat d'accroître l'acidité du vin par le mécanisme suivant : le plâtre attaque la crème de tartre pour donner du tartrate de chaux insoluble, de l'acide tartrique et du sulfate neutre de potasse solubles.

L'acide tartrique met en liberté une petite quantité d'acide sulfurique qui transforme le sulfate neutre en sulfate acide.

M. Magnier de la Source a établi que le plâtre réagit aussi sur les sels organiques de potasse, à réaction faiblement acide, de la pellicule du raisin; la potasse se combine à l'acide sulfurique du plâtre, et la chaux s'unit aux acides organiques pour donner des sels insolubles.

D'après notre collègue, M. A. Gautier, chaque gramme de sulfate de potasse par litre de vin augmente son acidité de 0<sup>st</sup>,25 calculée en acide sulfurique.

L'acidité produite active le fermentation et la dépouille du vin; sa couleur en est avivée et sa conservation mieux assurée.

Le tableau suivant montre à la fois ce développement de l'acidité par le plâtrage et la grande acidité naturelle des petits vins de l'Yonne, du Loir-et-Cher et de la Bourgogne.

|         | VINS RO | UGES         |              |
|---------|---------|--------------|--------------|
| . •     | Yonne   | Loir-et-Cher | Côte-d'Or.   |
| Moyenne | 5.09    | 5.24         | 5.31         |
| Maximum | 8.88    | 9.08         | 8.72         |
| Minimum | 3.38    | 3.92         | 3. <b>22</b> |
|         | VINS BL | ANCS         |              |
| Moyenne | 5.45    | 8.00         | 5.79         |
| Maximum | 7.35    | 12,25        | 7.25         |
| Minimum | 2.52    | 3.51         | 4.45         |

|         | Hérault.        |                       | <b>A</b> ı      | ude.                 | Pyrénés-Orientales. |                       |  |  |
|---------|-----------------|-----------------------|-----------------|----------------------|---------------------|-----------------------|--|--|
|         |                 | ~                     |                 |                      |                     |                       |  |  |
|         | Non<br>plåtrés. | Plàtrés.<br>1 à 2 gr. | Non<br>plåtrés. | Plåtrés<br>1 à 2 gr. | Non<br>platrés.     | Platrés.<br>1 à 2 gr. |  |  |
| Moyenne | 4.87            | 4.95                  | 4.85            | 4.94                 | 4.49                | 4.32                  |  |  |
| Maximum | 6.32            | 9.65                  | 6.41            | 7.44                 | 5.50                | 5.55                  |  |  |
| Minimum | 3.50            | 3.09                  | 3.29            | 3.25                 | 3.86                | 2.95                  |  |  |

VINS BOUGES

#### VINS BLANCS

| Moyenne | 4.31 | <b>»</b> | 4.32 | 39 | 3.68 |   |
|---------|------|----------|------|----|------|---|
| Maximum | 5.89 | »        | 5.13 | Ð  | 4.90 | * |
| Minimam | 2.96 | •        | 3.74 | »  | 3.07 | » |

Le plâtrage à la dose ordinaire ne suffit pas à communiquer aux vins des contrées chaudes une acidité aussi forte que celle des vins du centre de la France. Comme, en outre, ils sont plus chargés de matières organiques, ils peuvent devenir le siège d'une acétification plus ou moins forte et d'autres fermentations anormales, acides, si la fermentation laisse à désirer, comme en Espagne, en Algérie surtout.

Aujourd'hui, dans nos laboratoires, nous dosons, outre l'acidité totale, l'acidité volatile du vin, et on a constaté que celle-ci arrive à représenter quelquefois, en Espagne et en Algérie, le quart et même le tiers de l'acidité totale.

Depuis la suppression du plâtrage intensif, les viticulteurs méridionaux recourent quelquefois à l'acidification directe des vins. J'ai vu s'établir, en 1891, sur les bords de l'Èbre, à la Rioja, une fabrique d'acide tartrique; plusieurs ont été installées en France. On commence même à ajouter de l'acide citrique aux vins dans certaines régions.

C'est la préparation défectueuse du vin qui rend souvent ces pratiques utiles. Les viticulteurs éclairés et soigneux parviennent à s'en passer. Je suis autorisé à citer l'un d'eux, M. Teissonnière, viticulteur près de Béziers; par un choix judicieux des cépages, par l'échelonnage de l'époque des vendanges, il est arrivé, depuis plus de vingt ans, à ne pas plâtrer ses récoltes et à ne pas acidifier.

Il ne semble pas impossible que l'acidité trop forte du vin, que les fermentations acides interviennent dans les altérations du foie sous l'influence exagérée du vin et aussi de la bière et du cidre.

Ce serait à éclaireir; c'est pourquoi j'estime, avec M. Lancereaux, que M. Boix et M. Létienne ont entrepris une tâche très utile en organisant un-referendum près des

médecins de toute la France; le travail de M. le D' Roché pour l'Yonne, en est la première page.

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

#### Séance du 4 mai 1898.

Présidence de M. Bourquelot, Président.

La séance est ouverte à deux heures.

Au procès-verbal de la séance précédente doivent être ajoutées les observations suivantes, faites par M. P. Vigier, sur la pancréatine et la peptone.

M. Pierre Vigier: Comme membre de la Commission du Codex de 1884, j'avais été chargé de l'étude d'un certain nombre d'articles, parmi lesquels étaient ceux de pepsine, diastase, pancréatine.

Mon premier soin fut d'examiner tous les produits fournis par le commerce, puis de faire des expériences personnelles. J'acquis bien vite la conviction que, non seulement, il était impossible d'instituer des vins et élixirs de diastase et de pancréatine stables; mais même que ces produits à l'état d'extrait ou en poudre amylacée ne se conservaient pas bien.

Le prix de la diastase rend bien chère la digestion d'un peu de fécule. J'ai trouvé, qu'à ce point de vue un peu de salive valait mieux que nombre de préparations diastasiques.

Notre président Bourquelot a démontré que le suc gastrique détruisait le ferment diastasique dans l'estomac; j'ai remarqué d'autre part qu'il détruisait la pancréatine. Bien plus : ayant mis à digérer dans 60<sup>gr</sup> d'eau pure pendant 6 h. à 50°, 4<sup>gr</sup> de pancréatine amylacée active avec 1 seul gramme de pepsine amylacée, j'ai vu cette pancréatine perdre la propriété de digérer la fibrine dans un milieu neutre.

Alors, à quoi bon prendre de la pancréatine, puisqu'elle est forcée de traverser l'estomac et de s'y anéantir.

Il n'en est pas de même de la pepsine. Là le terrain

est ferme sous nos pas, et on n'a pas plus de difficultés que s'il s'agissait d'un produit chimique défini.

Je ne reviendrai pas sur le procédé de dosage que j'ai fait adopter pour le Codex, et qui a obligé les fabricants à livrer une pepsine 6 fois plus active qu'auparavant; nos collègues ici présents n'ont certainement pas oublié mes communications à ce sujet. Je dirai seulement qu'il m'a fallu deux années d'expériences pour faire accepter de Vulpian l'introduction au Codex du vin et de l'élixir de pepsine. Sachant que la pepsine était précipitable par l'alcool, il ne comprenait pas qu'on put établir une préparation contenant de l'alcool.

Je dois avouer qu'il se rendit de très bonne grâce quand il connut le résultat de mes recherches, et il fut même touché de ce que j'avais été forcé de doubler la dose de pepsine dans le vin et l'élixir, pour répondre au mode d'essai adopté; preuve, pensait-il, que l'alcool détruisait la moitié du ferment.

J'ai d'ailleurs partage cette opinion jusqu'au jour où notre collègue Portes nous a dit qu'en enlevant l'alcool de l'élixir à une basse température, au moyen de la trompe, on constatait que le ferment existait entièrement et avait conservé toute sa puissance digestive.

Avec cette addition, le procès-verbal est adopté.

Correspondance imprimée. — Journal de Pharmacie et de Chimie (2 exempl.). — The Pharmaceutical Journal (4 exempl.). — La Pharmacie française (2 exempl.). — Union pharmaceutique. — Répertoire de pharmacie. — American Journal of Pharmacy (2 exempl.). — Bulletin de la Chambre syndicale des pharmaciens de la Seine. — Bulletin de pharmacie de Lyon. — Bulletin de pharmacie du Sud-Est (2 exempl.). — Association française de l'avancement des sciences. — Revue des maladies de la nutrition. — Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux. — Le Bulletin de la Presse (2 exempl.). — Revision du Codex, par M. le professeur Gay, de Montpellier.

Correspondance manuscrite. — Lettre de remerciements de M. le professeur Keller, de Zurich, à la Société de

Pharmacie, pour son élection au titre de membre correspondant.

M. le président annonce que MM. Planchon, de Montpellier; Vaudin, de Fécamp; et Carrette, d'Orsay, membres correspondants nationaux, assistent à la séance. **製造業の事がなっているのか、かってい** 

M. Bourquelot annonce que le Comité de préparation doit se former. Le Congrès international des médecins pour 1900 s'est déjà réuni; il demande si les Sociétés des pharmaciens français pensent devoir se joindre à ce Congrès ou faire un 'Congrès de pharmacie distinct et autonome.

Le Bureau de la Société de pharmacie s'entendra avec le Bureau de l'Association générale des pharmaciens de France pour s'occuper de cette question et de l'organisation de ce Congrès, qui est décidé en principe.

M. Bourquelot dit qu'on vient de créer le titre de doctorat universitaire en pharmacie. Ce nouveau titre va faire un changement dans le prix des thèses de la Société de pharmacie, car les candidats qui auraient préparé une thèse pour le titre de pharmacien de 1<sup>re</sup> classe, présenteront leur travail pour le titre de docteur universitaire en pharmacie.

M. Bourquelot consulte la Société pour savoir s'il y a lieu d'accepter ces thèses pour le prix des thèses de la Société.

La Société décide que l'on admettra au prix des thèses toutes les thèses passées par des pharmaciens de 1<sup>re</sup> classe.

M. Bougarel présente au nom de MM. Adrian et Trillat une note sur les phosphoglycérates acides. Après avoir décrit le mode d'obtention de ces sels, les auteurs établissent leur constitution et donnent leurs principales propriétés ainsi qu'une méthode de dosage.

M. Bourquelot résume une note de M. Javillier sur les propriétés de l'huile de Croton. L'auteur établit par des expériences précises que si les divers spécimens d'huile de croton du commerce présentent des propriétés différentes, cela tient à ce que ces huiles ne sont pas préparées par le même procédé. Si l'on prépare de l'huile de

croton par pression, par épuisement à l'aide de l'éther ou de l'alcool à 95°, on a des huiles qui ne présentent pas les mêmes indices d'iode, d'acidité et de saponification.

M. Ch. Moureu, poursuivant son étude sur les dérivés de la pyrocatéchine, a fait réagir le bibromure et le tétrabromure d'acétylène sur la pyrocatéchine disodée.

Ce travail sera publié.

M. Guinochet donne lecture du rapport sur les candidatures à une place de membre résident. La commission était composée de MM. Marty, Julliard, Guinochet, rapporteur. Le classement des candidats est le suivant :

Première ligne: M. Georges.

Deuxième ligne: M. Choay.

L'élection aura lieu à la prochaine séance.

- M. Guinochet donne lecture du rapport sur la candidature de M. Louis-Léon Guillot, de Lyon, au titre de membre correspondant national. Sur le rapport favorable de la commission, M. Guillot est nommé membre correspondant national.
- M. G. Planchon présente à la Société divers objets ou substances provenant du Gabon, et qui lui ont été remis par le père Trilles, missionnaire dans ces régions :
- 1º Un plat en bois d'Okoube, qui sert à broyer le fruit de l'Oba (Irvingia Gabonensis), pour en faire le pain d'Odika ou Ndork.
- 2º Un pilon servant à piler le manioc, fait avec le bois d'Andork. Ces deux objets sont exclusifs aux femmes; jamais un homme n'y met les mains.
- 3º Un morceau de Ndork (aussi nommé pain d'Odika) qui sert à faire des sauces pour les bananes et les poissons.
- 4º Un morceau de substance rouge, dont les hommes se teignent avant le combat.
- M. Louis Planchon fait une communication au sujet de la fréquence du *Penicillium glaucum* (et surtout de la forme crustaceum) dans les végétations cryptogamiques qui se développent dans les solutions chimiques, les eaux

distillées et les liquides pharmaceutiques divers. Il a constaté que ces organismes qu'il étudie en ce moment au point de vue morphologique, sont très variés, mais que le *Penicillium glaucum* se rencontre d'une façon à peu près constante, du moins dans les liquides examinés et déjà nombreux et fort divers. Les cultures de champignon sur milieux stérilisés ne donnent d'ordinaire la forme vigoureuse normale qu'après quelques semis successifs.

M. Beauregard a fait une étude sur les moisissures de l'ambre gris, et il a trouvé un Sterigmatocystis qui se développe particulièrement bien dans les milieux alcalins, mais qui, dans les essais sur la liqueur de Raulin ou sur d'autres acides (bouillons d'ambre gris, etc.), est très rapidement envahi par le Penicillium ou Sterigmatocystis nigra, Aspergillus glaucus, etc. La liqueur de Raulin, renfermant un grand nombre de sels (sulfate de zinc, sels de magnésie, de potasse, etc.), est comme un mélange des solutions salines dont parle M. Planchon.

Les observations de M. Beauregard concordent bien avec celles de M. Planchon.

Revision du Codex. — M. Sonié-Moret, rapporteur, donne lecture du rapport de la 8° sous-commission; la sous-commission se compose de M. Delpech, président; de MM. Schmidt, Guinochet, membres, et M. Sonié-Moret, rapporteur.

La séance est levée à quatre heures et demie.

L'enseignement de la pharmacie au Jardin des Apothicaires; par M. G. Planchon (fin) (1).

Les seules difficultés après la Révolution proviennent de la dureté des temps : de la pénurie des ressources, qui impose de sérieuses économies, de la nécessité des sacrifices que réclame la défense nationale. Les savants, comme tous les citoyens, doivent avant tout songer à la

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], VII, p. 356, 406, 461.

patrie. Une partie de leur temps se passe à lui créer des ressources; de la poudre et des armes: ils paient aussi de leur personne, en apportant aux armées leur talent et leur expérience. Puis, à mesure que la stabilité tend à se rétablir dans les institutions. les esprits sont en éveil pour la meilleure organisation de la profession et des études. Le gouvernement lui-même pousse à ces recherches. De là un mouvement quelque peu tumultueux, qui ne prend fin qu'à l'établissement des écoles spéciales (1).

A partir de ce moment, l'enseignement entre dans une période de grande prospérité. Dirigé par des hommes de grand mérite, exercé par des professeurs remarquables. qui ajoutent à leur talent de professeur l'éclat d'importantes découvertes, cet enseignement nous offre en même temps le spectacle d'une harmonie précieuse à son développement. C'est, en effet, un des traits caractéristiques des assemblées de l'École, que cette discussion confraternelles des programmes des cours. Les observations, toujours courtoises, mais d'une grande franchise, y sont toujours acceptées avec une grande déférence par les intéressés; nous en avons cité plus d'un exemple et la lecture des procès-verbaux montre que c'était la règle constante, au grand bénéfice de l'enseignement, dont les diverses parties restaient à leur vraie place, sans lacunes et sans empiètements réciproques. Ces traditions entretenues par des hommes d'un grand sens et d'une grande sagesse font la force de l'École. Elle obtient les chaires qui lui sont nécessaires, développe toujours plus l'enseignement pratique - herborisations et travaux de laboratoire, - et lorsque, en 1841, elle entre dans le corps de l'Université de France, elle y introduit des éléments de succès que les autres Facultés n'avaient point développés à ce degré.

Les agrégés que la nouvelle organisation introduit dans son sein lui apportent une force nouvelle. Par leurs sup-

<sup>(1)</sup> Nous résumons ici en quelques lignes cette histoire de 1796 à l'an XII, qu'il est un peu difficile de suivre dans les procès-verbaux de l'époque : La Société libre se constitue le 30 ventôse an IV (20 mars 1796), le Directoire confirme, le 3 prairial an V (22 mai 1796), l'École gratuite de

pléances fréquentes, par leur participation à la direction des travaux pratiques, ils sont des aides précieux, en même temps qu'ils forment une pépinière féconde pour le recrutement des futurs professeurs.

Pharmacie, et le 28 ventôse an V (18 mars 1797) les cours s'ouvrent avec les professeurs suivants :

Pour la Chimie: Vauquelin, Bouillon-Lagrange, Bouriat, adjoint.

Pour la Pharmacie: Morelot, Trusson, Nachet, adjoint.
Pour l'Histoire naturelle: De Machy, Dizé, Martin, adjoint.
Pour la Botanique: Guiart père, Sagot, Guiart fils, adjoint.

Le 8 nivôse an VI (28 décembre 1797), le Conseil assemblé, un membre représente « qu'il est nécessaire de former un comité d'instruction, afin d'éviter un des inconvénients qui est arrivé dans les démonstrations de l'an V où des professeurs incertains de la marche qu'ils avaient à suivre, s'étaient mutuellement gênés dans leurs opérations: il propose que ce Comité soit formé pour établir l'ordre et la forme des leçons, et que non seulement les professeurs en exercice en fassent partie, mais encore les anciens professeurs comme honoraires, qui jouiront des mêmes droits que les professeurs.»

Le Conseil adopte la proposition et décide que pour être honoraire il faudra avoir exercé pendant douze ans. Il déclare en même temps que le citoyen Deyeux, ayant plus que le temps requis par l'arrêté, jouira dès à présent du droit des professeurs honoraires.

Le 9 germinal an VI (29 mars 1798), le Cours de Pharmacie est supprimé et partagé entre celui de Chimie, qui devient le Cours de Chimie pharmaceutique, et celui d'Histoire naturelle, auquel on ajoute la dénomination de médicale et pharmaceutique, en y transportant la matière médicale.

Le 5 messidor an VIII (23 juin 1800), on pense qu'il est temps a de revenir à l'ordre ordinaire et de remettre en vigueur les statuts et règlements du Collége, surtout dans un moment où l'ordre public commence à se rétablir et à se consolider, et on arrête qu'il sera procédé au 1° vendémiaire de l'an IX (23 septembre 1800), à la nomination de quatre prévôts, de douze membres du Comité, d'un trésorier et des professeurs dans la forme voulue par les dits statuts et règlements ». (Livre des Délib. du Collège, n° 75, des Archives, p. 335.)

Enfin, le 5 pluvièse an IX (27 décembre 1800), l'assemblée générale nomme professeurs honoraires les citoyens De Machy, Guiart père, Deyeux et Vauquelin et les professeurs en exercice sont nommés au scrutin dans l'ordre suivant:

Pour la Chimie pharmaceutique : les citoyens Bouillon-Lagrange et Nachet. Pour l'Histoire naturelle : les citoyens Morelot et Bouriat.

l'our la Botanique : les citoyens Sagot et Guiart fils, qui, d'après les statuts et règlements du Collége se trouvent nommés pour six années. (Livre des Délib. du Collége, n° 75 des Archives, p. 346.)

Telles sont les transformations successives qu'a traversées notre enseignement pharmaceutique. Au point où nous en sommes, la voie s'ouvre librement devant nous. Dans le renouvellement qui se prépare au sein de nos Universités et qui doit donner à notre enseignement plus de souplesse et d'élasticité, et par suite une plus grande expansion. l'École de pharmacie est en mesure de jouer son rôle à l'égal des autres Facultés, ses émules, et de fournir aux futurs pharmaciens, avec toujours plus de lumières. les armes loyales dont ils ont besoin dans la lutte pour l'existence.

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 27 avril 1898. — M. Frémont présente une note sur les applications thérapeutiques du suc gastrique. Il a employé avec succès le suc gastrique de chien dans un cas d'entérite aiguë, un cas de choléra nostras, un cas de grippe à prédominance gastro-intestinale, et un grand nombre de gastropathies. Ce sont les hypopeptiques et les dilatés qui retirent le plus de bénéfices du traitement.

Une des meilleures preuves de l'efficacité du suc gastrique est l'augmentation du poids des malades. L'un d'eux augmenta de 10 kilogrammes en six mois, un autre de 20 kilogrammes en 10 mois, un troisième de 26 kilogrammes en douze mois. Un malade qui ne pesait plus que 33 kilogrammes avec une taille de 1 m.60, a vu cesser ses vomissements, sa diarrhée et a augmenté de 16 kilogrammes en sept semaines. Ces résultats sont probants.

Le suc gastrique, d'après les essais de M. Frémont, serait contre-indiqué chez les hyperchlorhydriques et les cancéreux.

M. Mathieu demande sous quelle forme et à quelle dose M. Frémont fait absorber ce médicament. Il serait intéressant de savoir par quel mécanisme le suc gastrique de chien, ingéré en nature, arrive à supprimer la dou-

leur et les autres symptômes de dyspepsie. La quantité de suc qu'il est possible de faire ingérer est sans doute inférieure à celle qui serait nécessaire pour digérer les aliments que contient l'estomac. En dehors de son pouvoir digestif propre, le suc gastrique exerce donc une action sur l'estomac. Agit-il sur la sécrétion de la muqueuse gastrique ou sur la motricité des éléments musculaires? La suggestion elle-même ne joue-t-elle pas un grand rôle? Un régime alimentaire ou d'autres médicaments ont-ils été prescrits concurremment avec le suc gastrique?

M. Mathieu ne croit pas que la médication soit contreindiquée chez les hyperchlorhydriques. Ses dernières recherches lui ont en effet démontré que l'administration d'acides peut diminuer et faire cesser l'hyperchlorhydrie.

M. Frémont répond qu'il administre le suc gastrique au cours du repas, dans de la bière ou du vin, à une dose variant de 50 à 500 grammes par jour.

On ne peut attribuer au régime ni à la suggestion les résultats obtenus, car nombre de malades n'ont pas modifié le régime qu'ils suivaient, d'ailleurs sans succès, le jour où le traitement a été entrepris, et, d'autre part, presque tous ignoraient la nature du remède prescrit.

Ferd. VIGIER.

### CORRESPONDANCE

Nous avons donné dans le numéro précédent un extrait du travail très intéressant de MM. Tortelli et Ruggeri sur la recherche de l'huile de coton dans les huiles comestibles. Ces savants nous écrivent au sujet de la note de la page 446 où l'auteur de cette note dit que leur réaction doit être inapplicable aux huiles qui, comme le lin, agissent sur les sels des métaux précieux. »

Nos honorables correspondants, affirmant que leur réaction s'applique à l'huile de lin et aux autres huiles végétales, l'objection contenue dans la note

précitée perd sa valeur.

L'auteur de la note nous fait cependant observer ceci : une huile de lin, qui avait été reconnue pure et qui, depuis trois années, était conservée dans un flacon incomplètement plein, a fourni, avec le nitrate d'argent, une réaction au moins comparable à celle qu'aurait donnée l'huile de coton pure. Il est juste d'ajouter que deux huiles de lin plus récentes n'ont fait que brunir légèrement dans les mêmes conditions. Cette propriété réductrice n'aurait d'ailleurs, pas lieu de surprendre, étant donnée son action éner-

gique sur le chlorure d'or.

Ces divergences dans les résultats observés ne seraient-elles pas attribuables au degré d'oxydation des huiles expérimentées, celles qui ont subi l'oxydation étant plus aptes à réduire le nitrate d'argent que les autres? Ces faits ont dù certainement être constatés puisque les auteurs les plus autorisés, qui ont employé avec succès la réaction de Millau pour la recherche du coton dans les huiles comestibles, ne l'indiquent pas pour la recherche du coton dans le lin (1).

## VARIÉTÉS

Université de Bordeaux. — Cette Université vient de créer une chaire de chimie biologique; M. Donigès en a été nommé titulaire. Les lecteurs du journal penseront, comme nous, qu'on ne pouvait pas faire un meilleur choix.

Corps de Santé militaire. - Par décret du 20 avril 1898, ont été nommés dans le cadre des officiers de réserve, au grade de pharmacien major de 1º classe : M. Worms, pharmacien major de 1º classe de l'armée active, retraité;

Au grade de pharmacien, aide-major de 2º classe : MM. les pharmaciens de 1re classe Fallourd, Turié, Debachy, Bancourt.

Nous avons le regret de communiquer l'avis suivant relatif au concours

pour l'emploi d'élève en pharmacie du service de Santé.

Par décision ministérielle du 1er mai 1898, il a été arrêté que le concours pour l'admission à l'emploi d'élève en pharmacie du service de santé militaire, prévu à l'article 1er du décret du 14 novembre 1891, relatif au recrutement des pharmaciens militaires, n'aurait pas lieu en 1898. »

Nous avons montré dans divers articles l'intérêt qu'on attache, chez les nations voisines, à une forte organisation du service pharmaceutique dans les

L'administration militaire française, reniant ou plutôt ignorant le passé glorieux de nos pharmaciens militaires, ne se rendant pas comple des services éclairés que le corps pharmaceutique peut rendre et rend en temps de paix au point de vue de l'hygiène, prend au contraire à tache, dans toutes les circonstances, d'affaiblir son organisation.

Le nombre des pharmaciens militaires est réduit de 185 à 145 : 1 pharmacien inspecteur; 4 pharmaciens principaux de 1º classe; 5 pharmaciens principaux de 2º classe; 30 pharmaciens majors de 1º classe; 45 pharmaciens majors de 2º classe; 20 pharmaciens aides-majors de 1º classe; 10 pharmaciens aides-majors de 2º classe.

(1) Voir en particulier Ferdinand Jean, Chimie analytique des matières grasses; Baudrimont et Chevallier, nouvelle édition de M. Héret.

Le Gérant: G. MASSON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

Essai de la théobromine; par M. Maurice François.

La théobromine étant nouvellement employée en thérapeutique, on a peu écrit jusqu'à ce jour sur l'essai de ce médicament, qui est cependant de ceux qui, par leur prix élevé, sont susceptibles d'être falsifiés. Avant couramment à essayer de la théobromine, à la Pharmacie centrale des hôpaitux, nous avons dù nous faire un procédé en cherchant, parmi les propriétés de ce composé, celles qui nous fourniraient de la façon la plus précise, des données sur son identité et sa pureté. - Les réactions de la théobromine, comme celles de la caféine, basées sur l'oxydation, étant difficiles à réaliser, nous donnerons deux ou trois réactions d'identité, en indiquant minutieusement au pharmacien la marche à suivre et les quantités à employer pour réussir d'une façon certaine. — Pour l'essai de la pureté, nous nous sommes basés sur la très faible solubilité de la théobromine dans l'alcool fort. — La falsification la plus probable de la théobromine étant une addition de caféine, nous avons déterminé exactement la solubilité de la caféine dans l'alcool à 95° pour la température de 21°, et comparativement la solubilité de la théobromine pour la même température.

Réactions d'identité. — 1° Dans un tube à essai, dissoudre à chaud 0°,10 de théobromine à essayer dans le mélange de 1° d'acide azotique et 2° d'eau; ajouter 10° de solution d'azotate d'argent à 10 p. 100. — Il se produit un trouble. On chauffe jusqu'à obtenir une liqueur limpide. Par refroidissement, il se dépose des cristaux incolores en aiguilles, remplissant presque complètement le tube;

2º Dans un petit matras, dissoudre à chaud 0gr, 10 de Journ. de Pharm. et de Chim., 6º SERIE, t. VII. (1ºº juin 1898.) 34

théobromine dans le mélange de 2<sup>cc</sup> d'eau et 1<sup>cc</sup> d'acide chlorhydrique. Ajouter 10<sup>cc</sup> d'eau bromée saturée (exempte d'acide sulfurique). Peser le matras et son contenu. Chauffer à l'ébullition pour chasser l'excès de brome et jusqu'à ce que le liquide soit devenu sensiblement incolore. Rétablir le poids primitif avec de l'eau distillée.

La liqueur refroidie teint la peau en rouge.

2<sup>cc</sup> de cette liqueur, additionnée d'une goutte (exactement) de solution de sulfate ferreux à 5 p. 100 et de 2 à 3 gouttes d'ammoniaque, premient une très belle et très intense coloration bleu indige. (Réaction commune à la caféine);

3º Dans un tube à essai, dissoudre à chaud 0s, 19 de théobromine dans un mélange de 2º d'eau et 1º d'acide chlorhydrique. Ajouter 10º de solution décinormale d'iode (Iode, 12s, 7 — iodure de potassium 20s: Essu pour 1 litre). Il se forme un précipité noir dense, qu'on laisse déposer pendant quelques minutes.

Décanter le liquide surnageant, soit les deux tiers environ. Ajouter sur le précipité 10° de solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 p. 100 et chauffer vers 80° jusqu'à dissolution du précipité; par le refroidissement, il se dépose des cristaux noir-verdâtre en aiguilles de 1 à 2 millimètres, occupant la moitié du tube (Tétraiodure de théobromine de Joergensen).

Essai.: On procède aux opérations suivantes:

Calcination dans une capsule de platine. Ne doit pas laisser de résidu.

Point de fusion. — Il est bien difficile de prendre exactement dans la pratique un point de fusion si élevé (338°-340°).

Détermination de la solubilité. — A la température ordinaire, de préférence vers 20°, mettre 25°,50 de théobromine à essayer dans un matras jaugé de 50°; ajouter de l'alcool à 95° jusqu'au trait 50. Agiter fréquemment pendant 24 heures pour saturer le liquide filtré. Prélever 10° du liquide filtré et les évaporer dans un petit cristallisoir taré, sous une cloche garnie d'acide sulfurique.

On ne doit pas obtenir un résidu d'évaporation pesant plus de 6 ,005.

Les matières minérales étant décelées par la calcination, les substances organiques, complètement insolubles, comme l'amidon, par l'insolubilité dans l'acide chlorhy-drique d'îlué; l'essai à l'alcool, si simple qu'il soit, permettra de reconnaître non seulement la caféine, mais la presque totalité des substances organiques (alcaloïdes, glucosides, sucres, etc.), qui sont toutes notablement solubles dans l'alcool.

Nous avons déterminé avec soin les solubilités de la caféine et de la théobromine dans l'alcool à 95° pour la température de 21°. — On maintenait dans une étuve à température bien constante et réglée à 21°, l'alcool à 95° en présence d'un grand excès de théobromine; après quarante-huit heures et agitations fréquentes, on filtrait et on prélevait 10° de liquide qui étaient évaporés sous cloche sur l'acide sulfurique. On pesait le résidu d'évaporation.

On renouvelait la détermination sur la théobromine restée non dissoute. Pour cela, l'alcool saturé était décanté et séparé de la théobromine en excès, on le remplaçait par de l'alcool neuf et on procédait comme précédemment. On a trouvé des chiffres constants:

10<sup>cc</sup> d'alcool à 95°, saturé de théobromine à la température de 21°, contiennent 0<sup>gr</sup>,0045 de théobromine en solution.

10<sup>cc</sup> d'alcool à 95°, saturé de caféine à la température de 21°, contiennent 0<sup>gr</sup>, 6930 de caféine.

Si une théobromine contenait 5 p. 100 de caféine, le petit essai ci-dessus à l'alcool donnerait un résidu d'évaporation pesant 0<sup>gr</sup>,0290 au lieu de 0<sup>gr</sup>,0045.

Une théobromine à 10 p. 100 de caféine donnerait 0<sup>er</sup>,0550 au lieu de 0<sup>er</sup>,0045. De plus, les résidus d'évaporation sont cristallisés en longues aiguilles permettant de reconnaître immédiatement la caféine.

Note sur l'huile de croton; par M. JAVILLIER.

Les pharmacopées des divers pays et les traités de pharmacie donnent sur quelques-uns des caractères physiques (la solubilité dans l'alcool, par exemple) et sur les constantes chimiques (indices d'iode, de saponification, d'acidité) de l'huile de croton des renseignements contradictoires.

Ces divergences tiennent surtout à ce que les auteurs ont opéré sur des huiles obtenues par des procédés différents. C'est ce qui ressort des expériences que voici.

Trois huiles ont été préparées: la première, par pression simple, — la deuxième, par lixiviation avec de l'éther à 0,758 (ces deux procédés sont ceux du Codex de 1884), — la troisième, par double digestion à 75° C. dans l'alcool à 95°.

L'huile par pression est ambrée; l'huile par l'éther est blonde; l'huile par l'alcool est très brune, presque noire.

Notons de plus que les rendements sont très différents :

| Pression (avec  | petite presse à teinture) 1 | 2,5 p. 100 (1) | • |
|-----------------|-----------------------------|----------------|---|
| Lixiviation par | l'éther                     | 38 —           |   |
| Digestion dans  | l'alcool à 95° 1            | 12 —           |   |

#### SOLUBILITÉ DANS L'ALCOOL

Huile par pression. — 1 volume de cette huile et une quantité d'alcool absolu inférieure à 1 volume se mélangent intimement.

Dès que les volumes sont égaux, la précipitation commence et, pour une plus grande addition d'alcool, le liquide se sépare nettement en deux couches.

Lorsqu'on chauffe 1 volume d'huile avec 2 volumes d'alcool absolu au bain-marie, on obtient une solution complète à 75°; au-dessous de cette température, de l'huile se sépare, et quand le mélange est revenu à la température ambiante, la partie de l'huile séparée est égale à près des 8/10 du volume initial.

<sup>(1) 28</sup> p. 100 dans l'industrie.

Huile par l'éther. — Elle donne lieu aux mêmes remarques.

Huile par l'alcool. — Elle est entièrement soluble à froid.

Harold Senier (1) a antérieurement observé la plupart des faits relatifs à la solubilité; il a de plus montré que celleci pouvait varier avec l'âge de l'huile.

#### POINT DE CONGÉLATION

L'huile obtenue par pression et l'huile par l'éther sont complètement congelées à —7°; l'huile par l'alcool à environ —8°; mais elles commencent à s'épaissir bien avant cette température (avant 0°).

#### CONSTANTES CHIMIQUES

Indice d'iode. — L'indice d'iode a été déterminé par la méthode de Hübl (2). — On pèse exactement 0<sup>gr</sup>,50 d'huile; on dissout dans 10<sup>ce</sup> de chloroforme; on verse dans un flacon à large ouverture bouchant à l'émeri; on ajoute 20<sup>ce</sup> de solution alcoolique d'iode (3) et 20<sup>ce</sup> de solution alcoolique de bichlorure de mercure (4); on laisse en repos pendant deux heures. On a préparé en même temps un flacon témoin sans huile, contenant:

| Chloroforme        |     |  |  |  |  |  | 10 | cent. | c. |
|--------------------|-----|--|--|--|--|--|----|-------|----|
| Solution d'iode    |     |  |  |  |  |  | 20 | _     |    |
| Solution d'Hg Cl2. | . , |  |  |  |  |  | 20 | _     |    |

On laisse reposer le même temps,

Au contenu du premier flacon on ajoute 20cc de solution

<sup>(1)</sup> Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, d'après Journ. de Pharm. et de Chim., [4] XXVIII, 74 (1878).

Pharmaceutical journal, d'après Journ. de Pharm. et de Chim., [5], IX, 225 (1884).

<sup>(2)</sup> Encyclopedie der Pharmacie, Article Fette, IV, 318.

Dieterich; Helfenberger Annalen, 1886 à 1896, passim.

Schlagdenhaussen et Braun. Étude critique de la méthode de Hübl, Union pharmaccutique, 31 janvier, 15 et 25 sévrier 1895,

<sup>(3)</sup> Iode pur. . . . . . . . . . . . 25<sup>gr</sup> Alcool à 95°. . . 500°°

<sup>(4)</sup> Bichlorure de mercure. . . 30° Alcool à 95°. . . 500°

d'iodure de potassium au dixième et 50° d'eau distillée. On titre l'iode en excès par l'hyposulfite de soude.

On fait une opération analogue sur le contenu du deuxième flacon.

La différence permet de calculer la quantité d'iode absorbé. On rapporte à 100° d'huile. Le chiffre trouvé est l'indice d'iode.

|                    | Indices. |
|--------------------|----------|
| Huile par pression | . 109    |
| Huile par l'éther  | . 108    |
| Huile par l'alcoel | . 91,2   |

L'huile du commerce a un indice généralement égal à 102; elle est fréquemment préparée par le procédé mixte qu'indiquaient les Codex de 1837 et 1866: pression suivie d'une digestion dans l'alcool à 80°.

Indice de saponification ou Indice de Kættstorfer (1). — Un poids (54) exactement pesé d'huile est saponifié au bain-marie avec 60<sup>ce</sup> d'une solution alcoolique normale de potasse. La saponification se fait rapidement, en moins d'une demi-heure.

L'alcool est distillé; le savon desséché est repris par 150cc d'eau bouillante.

La solution du savon est très foncée. Il est nécessaire de l'étendre à 1.000<sup>ce</sup>. On dose alors l'alcali en excès, en opérant sur 50<sup>ce</sup> de cette liqueur, avec une solution normale au 1/5 d'acide sulfurique (indicateur : phtaléine).

Les chiffres suivants en raison de la couleur foncée des liquides ne sont qu'approchés; ils expriment le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier to d'huile.

|                     |    |  |  |  |  |  |  | Indices | (2). |
|---------------------|----|--|--|--|--|--|--|---------|------|
| Huile par pression  | ١. |  |  |  |  |  |  | 192,9   |      |
| Huile par l'éther   |    |  |  |  |  |  |  | 194,5   |      |
| Huile par l'alcool. |    |  |  |  |  |  |  | 260,6   |      |
| Huile commerciale   |    |  |  |  |  |  |  | 205,6   |      |

<sup>(1)</sup> Encyclopedie der Pharmacie, loc. cit., et Dieterich; Helfenberger Annalen, 1886-1896, passim.

<sup>(2)</sup> Lewkovitch a donné des indices de saponification d'auile de croten

La méthode de Henriques (1) (saponification à froid de l'huile dissoute dans de la benzine de pétrole) est difficile à appliquer à l'huile de croton.

Indice d'acidité. — Un poids exactement pesé d'huils est dissous dans de l'étherpur; on titre directement, dans cette solution, les acides libres avec une solution  $\frac{N}{10}$  de potasse alcoolique (Indicateur : phtaléine).

|                    | Indices. |
|--------------------|----------|
| Huile per pression | 27,3     |
| Huile par l'éther  | 30,9     |
| Huile par l'alcool | 60,1     |

Les chiffres expriment le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saturer les acides libres contenus dans 1<sup>gr</sup> d'huile.

La méthode de Bürstynn (agitation de l'huile avec de l'alcool qui dissout les acides libres) donne des résultats plus faibles que les résultats ci-dessus.

On voit, en résumé, que les indices de l'huile par l'alcool s'éloignent considérablement des indices des deux autres huiles. Ceux de ces dernières se rapprochent sans toutefois se confondre (2).

# Sur les phosphoglycérales acides; par MM. Adrian et Trillat.

De même que l'acide phosphorique, l'acide phosphoglycérique peut donner une série des sels acides.

Lorsqu'à une solution aqueuse d'un glycérophosphate

acétylée. En en retranchant les indices d'acétyle, on obtient des chiffres de saponification voisins de ceux que nous donnons en premier lieu.

Contribution à l'analyse des corps gras par M. J. Lewkovitch (The Journal of the Society of Chemical Industry 1897, 503) dans Moniteur scientifique, avril 1898.

<sup>(1)</sup> Karl Dicterich. Helfenberger Annalen 1897, p. 124 et 330, Uber kalle Verseifung von Fetten und Olen.

<sup>(2)</sup> Ce travail a été fait au laboratoire de M. le professeur Bourquelot.

de baryte, on ajoute de l'acide sulfurique étendu, on voit se former un précipité de sulfate de baryte, tandis que la liqueur reste neutre à l'hélianthine. Le précipité continue à se former jusqu'à ce qu'il y ait excès d'acide sulfurique, ce qui est indiqué par le virage de l'indicateur. Cette réaction ne donne pas de l'acide phosphoglycérique libre mais un sel acide d'après l'équation:

(1) 
$$2 PhO < 0 > Ba < 0 > C^3 H^5(OH)^2$$
 +  $H^a SO^a = Ba SO^a + PhO < 0 C^3 H^5(OH)^2$  (OH) $^2 C^3 H^5O$  OPh

Cette équation représente le premier mode de formation des phosphoglycérates acides.

Si on traite le sel précèdent par un sulfate soluble, il se produira une double décomposition, d'après l'équation:

(2) 
$$Ba \left[ O Ph O \left\langle \frac{OH}{OC^2 H^5 (OH)^2} \right|^2 + Mg SO^4 = Ba SO^4 + Mg \left[ O Ph O \left\langle \frac{OH}{OC^2 H^5 (OH)^2} \right|^2 \right]^2 \right]$$

Ces deux réactions indiquent que l'on peut obtenir les glycérophosphates acides par deux méthodes :

1º Par la décomposition d'un glycérophosphate neutre par l'acide sulfurique;

2º Par double décomposition entre un glycérophosphate acide et un sulfate soluble.

Le premier cas est applicable pour la préparation des sels acides de baryum, strontium, etc., c'est-à-dire des métaux dont les sulfates sont insolubles; le deuxième cas peut être utilisé pour les métaux dont les sulfates sont solubles.

Nous donnons quelques exemples de préparations de ces sels acides.

Sel acide de baryum. — On dissout 15 à 20st de sel neutre pur dans i litre d'eau distillée, puis on ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce qu'un papier à l'hélianthine vire très faiblement au rouge. On ajoute alors une petite quantité d'alumine pure fraîchement précipitée et on chauffe cinq à dix minutes à l'ébullition pour

agglomèrer le sulfate de baryte, on filtre et on précipite le liquide clair refroidi par une grande quantité d'alcool. Le phosphoglycérate acide de baryum se précipite sous forme d'une masse gélatineuse qu'on filtre : on le redissout dans un peu d'eau, on le précipite de nouveau par l'alcool et on sèche à 120-130°.

Le sel se présente à cet état sous forme de masse blanche que l'on peut mettre en poudre, mais qui est extrêmement hygrométrique. Il est très soluble dans l'eau qui en dissout à froid environ 40 p. 100 de son poids et soluble dans l'alcool dilué.

Analyse. — 0<sup>gr</sup>,2323 et 0<sup>gr</sup>,3110 de substance séchée à 120-130° ont donné à l'analyse 0<sup>gr</sup>,1146 de sulfate de baryte et 0<sup>gr</sup>,1401 de pyrophosphate de magnésie.

| Théorie                        | pour Ba (Ph O <sup>6</sup> C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> ) <sup>2</sup> | Trouvé |
|--------------------------------|---|--------|
| Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | 28,6  | 2),01  |
| Ba                             | 29,6  | 28,81  |

Sel acide de zinc. — On dissout 15gr de phosphoglycérate neutre de baryum dans un demi litre d'eau froide et on ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à acidité par l'hélianthine comme dans le cas précédent. La liqueur non filtrée est additionnée de suite d'une solution de sulfate de zinc. On ajoute d'abord les neuf dixièmes de la quantité théorique calculée d'après l'équation (2) en une seule fois; on continue lentement goutte à goutte jusqu'à ce qu'une prise d'essai bouillie et filtrée commence à précipiter par le chlorure de baryum. On introduit alors un peu d'alumine dans le liquide et on continue comme dans le cas du sel acide de baryum. Comme on se trouve en présence d'un léger excès de sulfate de zinc, il est nécessaire de redissoudre le précipité au moins une fois dans la plus petite quantité d'eau possible et de précipiter de nouveau par l'alcool. On sèche ensuite à 120-130°.

Le glycérophosphate de zinc se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe très soluble dans l'eau alcoolisée.

## ANALYSE. — 0 5,5001 de substance ont donné :

Pyrophosphate de magnésie..... 0,2671 Sulfure de zinc...... 0,1200

| Tháo  | Trouvé |      |  |
|-------|--------|------|--|
| Ph205 | 34,9   | 34,2 |  |
| Zn    | 15, 9  | 16,7 |  |

La même méthode a permis de préparer le sel acide de magnésie qui a donné les résultats suivants à l'analyse.

Sel acide de magnésie. — Poudre blanche amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alccol étendu. 0 3701 de substance ont donné 0 2314 de pyrophosphate de magnésie.

| Théo                           | rie pour [PhO6C3H8]2Mg | Trouvé |
|--------------------------------|------------------------|--------|
| Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | 38,8                   | 38,1   |

L'écart qui existe entre les chiffres théoriques et les chiffres trouvés indique que les sels acides renferment une petite quantité de sel neutre qu'il est impossible d'enlever.

Propriétés des glycérophosphates acides. — Les deux réactions que nous avons signalées nous ont permis de préparer un certain nombre de sels acides.

Desséchés à 130°, ils paraissent être anhydres d'après l'analyse que nous en avons faite, comme d'ailleurs les sels neutres préalablement desséchés à cette température. Immédiatement après la dessiccation, ils peuvent être réduits en poudre; mais comme ils sont extrêmement hygrométriques, cette poudre ne tarde pas à s'agglomèrer et à prendre une apparence vitreuse d'une consistance analogue à celle de la cire.

Ce qui les différencie immédiatement des sels neutres, c'est leur grande solubilité dans l'eau froide ainsi que dans l'eau additionnée d'alcool. Celui-ci ne les précipite que difficilement de leur solution aqueuse : le précipité obtenu se présente comme une masse gélatineuse et translucide. La chaleur ne les précipite que faiblement : on sait qu'au contraire dans le cas des solutions

de sels neutres une température peu élevée suffit déjà pour séparer la presque totalité du sel dissous.

La chaleur ne les décompose pas sensiblement, mais en solution aqueuse on peut constater après une demiheure d'ébullition, des proportions déjà notables d'acide phosphorique libre. A froid, la décomposition n'a lieu que très lentement.

Les glycérophosphates acides se distinguent des phosphates neutres et acides par les mêmes réactions que les glycérophosphates neutres.

Le molybdate d'ammoniaque ne donne un précipité qu'avec une ébullition prolongée. Il en est de même pour l'acétate d'urane.

L'acétate de plomb donne un précipité blanc soluble dans l'acide acétique.

Le nitrate d'argent et le chlorure ferrique ne donnent pas de précipité.

Le nitrate acide de bismuth ne donne pas de précipité en solution azotique.

Enfin les sels acides peuvent être distingués des sels neutres en ce qu'ils ne précipitent pas par les chlorures de baryum ou de calcium en soulution concentrée.

Les glycérophosphates acides peuvent être employés pour préparer les glycérophosphates organiques. Ils ne présentent pas l'inconvénient de l'emploi de l'acide phosphoglycérique qui contient de l'acide phosphorique en plus ou moins grande quantité. C'est par ce procédé que nous avons pu préparer les dérivés organiques de la quinine, cocaïne, pyridine, phénylhydrazine, etc., que nous avons présentés à la Société de Pharmacie.

La réaction se passe entre une molécule de la base organique et une molécule de sel acide; il en résulte une molécule de sel neutre organique et une molécule de sel neutre minéral. Nous ferons connaître dans une prochaîne note la liste de sels ainsi obtenus et leurs propriétés.

Dosage des phosphoglycérates acides. — Les glycérophosphates acides peuvent être dosés par titration au moyen

A STATE OF THE PERSON AND ADDRESS OF THE PERSON ADDRESS OF THE PERSON AND ADDRESS OF THE PERSON

des indicateurs soit au moyen de l'hélianthine, soit au moyen de la phtaléine.

Dans le cas de la phtaléine, le produit (environ 1 à 2<sup>gr</sup>) est dissous dans 50<sup>cc</sup> d'eau préalablement bouillie; le liquide est filtré et étendu du double de son poids d'eau. La titration se fait au moyen d'une solution normale de potasse. La quantité de sel acide est donnée par l'équation suivante:

$$Ba \left[ O Ph O \left\langle \begin{matrix} OH \\ OC^2 H^8 (OH)^2 \end{matrix} \right]^2 + 2 KOH = H^2 O + Ph O \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle Ba \\ O C^2 H^8 (OH)^2 \\ O C^2 H^8 (OH)^2$$

Vérification. — 05°,727 de glycérophosphate de baryte répondant à la formule Ba (Ph C³ O⁵ H³)² ont été dissous dans environ 80° d'eau et titrés en présence de la phtaléine par la potasse normale. Il a fallu 3° de potasse pour amener le virage de la phtaleine.

En calculant d'après l'équation précédente on trouve que la quantité correspondante de sel acide est égale à 0<sup>gr</sup>,718. Théorie 0<sup>gr</sup>,727.

Si on représente par M le poids moléculaire du sel, P son poids effectif et N le nombre de centimètres cubes employés, on aura en pour 100 la richesse du produit par l'équation suivante:

$$x = \frac{Mn \times 100}{2 \times 1000 \times P} = \frac{Mn}{20 P}$$

Sur l'ipécacuanha ondulé, par M. G. Dethan, préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

L'ipéca ondulé est fourni par le Richardsonia Brasiliensis Gomez (R. scabra S' Hil.), qui croît aux environs de Rio-de-Janeiro.

Description. — Qu'elle provienne d'un rhizome ou d'une tige aérienne, cette racine présente généralement la forme d'un fuseau, ainsi que nous l'indiquons dans la Fig. 1, C et D. L'épaisseur la plus considérable ne

dépasse jamais celle d'une plume d'oie; elle va en décroissant progressivement et simultanément vers chacune des extrémités, si bien qu'il est très difficile de reconnaître l'orientation de la racine (Fig. 1, C). Seuls, quelques fragments munis encore d'un petit bouquet de feuilles (Fig. 1, E), ou surmontés d'une tige mince et

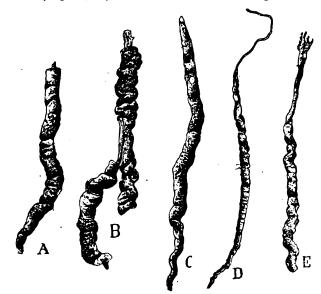


Fig. 1
Racines de Richardsonia Brasiliensis.

rampante (Fig. 1, D), permettent de différencier les parties inférieures des parties supérieures.

Cette forme en fuseau n'a pas été bien connue jusqu'ici, car les fragments qui nous parviennent dans le commerce sont toujours plus ou moins mutilés : tantôt, c'est l'une ou l'autre des extrémités du fuseau qui fait défaut (Fig. 1, A); tantôt ce sont les deux extrémités à la fois. Nous verrons cependant en étudiant la structure anatomique, l'importance considérable de ce caractère.

En outre de cette forme générale en fuseau, les racines de Richardsonia Brasiliensis Gomez présentent des ondu-

lations telles qu'à une partie convexe correspond de l'autre côté une dépression profonde. De plus, tout le long de la racine, courrent des stries plus ou moins fines et apparentes. Quant à la couleur de la racine, elle peut varier depuis le gris clair jusqu'au brun foncé.

Le cylindre central est généralement plus adhérent à l'écorce que dans le Cephælis Ipecacuanha A. Rich. et le Polygala violacea S<sup>1</sup> Hil. On rencontre rarement ces brisures diamétrales dont nous avons relaté précèdemment la fréquence.

STRUCTURE ANATOMIQUE. — On a tenté quelquesois de baser une classification des ipécas sur la proportion de bois et d'écorce qu'ils contiennent.

L'examen auquel nous nous sommes livré, sur les nombreux spécimens du Droguier de la Collection de matière médicale à l'École supérieure de pharmacie de Paris, prouve qu'il est impossible de fonder sur ce caractère une classification quelconque. Ainsi que doit le faire prévoir en effet la description précédente, la forme en fuseau est liée à une disproportion constante entre l'écorce et le bois.

Le schéma suivant montre en coupe longitudinale la marche du faisceau qui va sans cesse en diminuant d'épaisseur jusqu'à l'extrémité de la racine, tandis que l'écorce, à peine développée dans les parties proches du collet, atteint sa plus grande épaisseur vers le milieu de la racine, pour diminuer ensuite progressivement.

Si nous faisons aux différentes hauteurs des coupes transversales, nous voyons qu'en A l'épaisseur de l'écorce est à peine du quart de l'épaisseur totale; en B et en D, il y a à peu près autant de bois que d'écorce; en C, il y a trois fois plus d'écorce que de bois.

La structure générale de la racine d'ipéca ondulé est la suivante :

Sous un suber peu épais, parenchyme cortical dont les cellules s'arrondissent et diminuent de dimension en approchant du liber; ce dernier forme un anneau continu, légèrement collenchymateux, sans cônes libériens.

· Le parenchyme cortical, surtout dans les parties pro-

ches du liber, est abondamment pourvu de raphides qui occupent des cellules beaucoup plus grandes que les

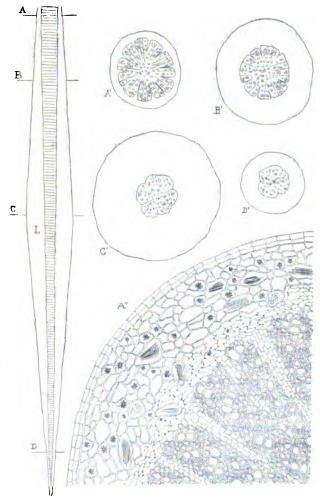


Fig. 2. Richardsonia Brasiliensis.

autres; dans les parties supérieures de la racine, voisines du collet, les raphides apparaissent jusque dans le

liber. Ces cristaux aiguillés sont orientés dans les différents sens et se montrent souvent, en section transversale, sous la forme d'une matière granuleuse brunâtre.

Une quantité considérable de grains d'amidon, remplit tout le parenchyme cortical et le liber. Dans la figure 2, nous n'avons pas représenté les grains d'amidon, car le nombre en est si grand, qu'ils obscurcissent sur la coupe tout le tissu, si l'on ne prend pas soin de les éliminer par un traitement préalable.

Le massif ligneux est très irrégulier, coupé de rayons médullaires plurisériés qui vont en s'amincissant vers le centre et sont en voie de lignification; ces coins de tissu non lignifié, qui s'enfoncent plus ou moins profondément dans le bois, donnent fréquemment au cylindre central l'aspect étoilé. En outre de ces rayons médullaires plurisériés, d'autres. unisériés, à paroi épaisse et lignifiée, vont jusqu'au centre du massif. De nombreux vaisseaux sont répartis inégalement dans ce tissu, tantôt isolés, tantôt réunis par 2, 3 et 4, et de dimension variable.

Dans les parties proches du collet, où le parenchyme cortical est très peu développé, on trouve, en outre des raphides qui occupent les plus grandes cellules, d'innombrables mâcles qui remplissent les petites. Au fur et à mesure qu'on s'éloigne du collet, ces mâcles diminuent rapidement de nombre et disparaissent bientôt.

La présence de ces mâcles n'avait pas été signalée jusqu'ici dans les racines d'Ipéca. Cette observation prend une réelle importance pour la détermination des falsifications de la poudre d'Ipéca.

Il est à remarquer que les mâcles, très nombreuses dans les feuilles et les jeunes tiges de *Polygala violacea*. S. Hil, deviennent de plus en plus rares dans les tiges âgées, alors qu'on les rencontre encore dans les parties supérieures de *Richardsonia Brasiliensis* Gomez.

Sur la fréquence du « Penicilium glaucum Link. », dans les liquides chimiques et pharmaceutiques altérés; par M. L. Planchon, agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

On sait que les liquides pharmaceutiques, surtout les eaux distillées, et même de nombreuses solutions chimiques peuvent contenir au bout de quelque temps des flocons d'abord blanchâtres, puis souvent colorés plus ou moins, variés d'aspect, parfois volumineux, d'ordinaire à développement très lent, et qu'on a reconnus être des champignons filamenteux. Le genre Hygrocrocis créé pour ces organismes n'est plus accepté depuis longtemps; les filaments microscopiques sont le mycelium de diverses mucédinées.

Je n'ai pas l'intention d'exposer ici les résultats de recherches encore en cours sur la morphologie de ces êtres en rapport avec le milieu où ils vivent. Il me suffit actuellement de signaler la fréquence extrême et très remarquable dans les liquides examinés soit à Montpellier, soit surtout à Paris, du Penicillium glaueum Link. et plus spécialement de la forme P. crustaceum Fr. considérée parfois comme une espèce.

En cherchant quelles spores pouvaient être spontanément semées dans les flacons des pharmacies et des laboratoires, il était naturel de supposer à priori, qu'on trouverait les moisissures vulgaires, partout contenues dans l'air abondamment, et qui, placées dans des conditions toutes spéciales de milieu (immersion, présence de corps chimiques divers dans le liquide) se modifiaient profondément dans leur forme. Cette hypothèse se réalise en effet d'ordinaire, mais parmi les moisissures vulgaires, aucune n'est aussi fréquente, aussi générale peut-on dire, dans les solutions que le Penicillium glaucum.

Si l'on place avec les précautions d'usage un peu du Journ. de Pharm. et de Chim. 6° séries. t. VII. (1° juir 1898.)

mycelium immergé sur un fragment de pomme de terre stérilisé et mis à l'étuve à température favorable, on voit se développer rapidement : des microbes dont on se débarrasse d'ordinaire assez facilement (semis successifs, acidité des milieux, etc., etc.), et des champignons. S'il s'agit du Penicillium pur, il apparaît sur la pomme de terre sous forme d'une sorte de petite éminence blanchâtre, tomenteuse, d'aspect velouté qui d'ordinaire fait saillie assez fortement. Bientôt elle s'étend, et le centre prend une teinte vert-bleuâtre, puis verte, puis vert-grisâtre, le lisere du bord restant blanc; puis les taches deviennent confluentes, le fragment de pomme de terre est envahi complètement et la culture devient souvent comme mamelonnée. Des spores vont même d'ordinaire végéter sur l'eau dans le fond du tube, et la plante fructifie à la surface.

L'examen microscopique caractérise bien ce Penicilium dont le mycelium suivant sa vigueur peut varier dans son diamètre, dans ses ramifications et dans l'abondance de ses cloisons, et dont les pinceaux se montrent de bonne heure. La description détaillée des diverses parties sortirait du cadre de cette note : je la réserverai donc pour la donner plus tard en même temps que les modifications morphologiques dues au milieu. Je dirai seulement que, ainsi que M. Ray l'a constaté pour un Sterigmatocystis, les modifications par le changement de milieu ne sont pas brusques, ni complètes d'ordinaire dès la première culture. Il est vrai que le mycelium transporte du liquide primitif sur pomme de terre y donne des conidies tout de suite, mais la plante est très souvent peu vigoureuse dans toutes ses parties. les filaments assez minces, les branches fructifères peu ramifiées, les stérigmates peu nombreux, les bouquets de spores assez maigres. Ces mêmes spores par une deuxième culture donnent une forme plus voisine du type normal, tel qu'on l'observe sur le pain moisi ou sur d'autres milieux naturels. Par quelques cultures successives, on obtient complétement ce type normal.

J'ai obtenu ce champignon avec à peu près tous les liquides dont j'ai semé les moisissures et qui sont pourtant fort variés de constitution chimique: eaux distillées (menthe, tilleul, etc.), sulfate d'ammoniaque et de fer, tartrate de magnésie avec excès d'acide, chlorure de sodium, bromure de sodium, acide citrique, liqueur de Pearson, acide tartrique, chlorure d'ammonium, azotite de potassium, sulfate d'alumine, etc., etc.

Dans la solution de glycérophosphate de chaux, le développement est très abondant, ainsi qu'on pouvait le prévoir facilement. et la détermination devient parfois des plus simples, car le champignon vient souvent fructifier à la surface du liquide, sous formes de larges plaques vertes. Du reste, c'est cette espèce ou ses formes qu'on a trouvées déjà dans des milieux quelquefois étranges, comme le sulfate de cuivre par exemple. Une note succincte, parue il y a quelques jours dans le Bulletin de la Société mycologique de France, nous montre que M. Gueguen a obtenu aussi cette espèce en cultivant des Hygrocrocis. Enfin, comme il fallait s'y attendre, elle pousse des qu'on sème les poussières déposées sur le goulot des flacons.

Du reste. elle n'est pas seule en cause dans l'altération des liquides chimiques et pharmaceutiques par les champignons. D'autres ont été indiquées ça et là, et l'isolement, la détermination et l'étude morphologique de diverses autres moisissures obtenues dans des conditions analogues, sont l'objet de mes recherches actuelles. Mais le Penicillium que M. Gueguen a obtenu après quelque temps de végétation, s'est toujours montré dès le début dans mes cultures, et d'une façon à peu près constante, au moins dans les solutions déjà nombreuses que j'ai eu l'occasion d'examiner.

Dosage de la trypsine dans le sang, par M. F. MARTZ.

Pour doser la trypsine dans le sang, on défibrine le sang au sortir du vaisseau, puis on dose les albumines

totales sur 55°. D'autre part, on pèse dans un petit ballon 55° de sang qu'on maintient pendant 5 heures dans une étuve chauffée à 37°; au bout de ce temps, on dose les albumines totales. La différence entre le deuxième poids et le premier constitue la quantité d'albumine digérée par la trypsine du sang et donne la mesure du pouvoir trypsique.

# REVUE SPÉCIALE

DES PUBLICATIONS DE PHARMACIE, CHIMIE ET HYGIÈNE.

#### Pharmacie.

Falsification de la rhubarbe, par M. E. SAVRE (1). — Dans ce travail, l'auteur étudie, au point de vue chimique et microscopique, les différences existant entre la rhubarbe officinale (Rheum officinale), ordinairement considérée comme fournissant la vraie rhubarbe, le Rheum raponticum ou rhubarbe européenne et le canaigre.

Les éléments caractéristiques de la rhubarbe pulvérisée sont les grains d'amidon, les cristaux d'oxalate de chaux et les masses de cristaux aciculaires d'acide chrysophanique.

Dans les deux variétés de Rheum signalées, ces caractères sont semblables. Pour différencier des spécimens purs, l'auteur emploie l'ammoniaque. La poudre de Rheum officinale, humectée d'ammoniaque, devient rouge brique foncé, tandis que celle de Rheum raponticum devient rouge saumon.

Le canaigre donne une couleur brunâtre. Les falsifications avec le canaigre peuvent être décelées par la présence caractéristique de longs grains d'amidon.

<sup>(1)</sup> Amer. Journ. of pharm., 1898, p. 129, d'après Ann.. de Chin. Analyt., 15 avril 1898.

#### Chimie.

Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium; par M. James Dewar (1). — L'auteur donne un historique de la question, et arrive à ses dernières et très intéressantes recherches sur l'hydrogène.

Après ses expériences sur la liquéfaction de grandes quantités d'air, M. Dewar avait résolu de construire un appareil plus important et de prendre des dispositions nouvelles pour la réfrigération et l'établissement des serpentins... Les défaites et les insuccès n'ont pas besoin d'être détaillés...

Enfin, le 10 mai, en opérant avec de l'hydrogène, refroidi à — 205° C. et sous une pression de 180 atmosphères, s'échappant continuellement à l'extrémité d'un tube en serpentin, avec une très grande vitesse, dans un vase vide doublement argenté et de construction spéciale, entièrement entouré d'un espace vide spécial maintenu au-dessous de — 200° C., l'hydrogène liquide commença à couler de ce vase vide dans un autre vase doublement isolé par un troisième vase vide. En cinq minutes environ, 20° d'hydrogène liquide furent recueillis; à ce moment, le jet d'hydrogène se solidifia par suite de l'accumulation dans les tubes de l'air mélangé à l'hydrogène impur.

Le rendement en liquide fut environ 1 p. 100 du gaz. L'hydrogène à l'état liquide est clair et incolore, ne montre aucun spectre d'absorption et le ménisque est aussi bien défini que dans le cas de l'air liquide. Le liquide doit avoir un indice de réfraction et une dispersion très élevés et la densité semble être aussi plus élevée que dans la densité théorique, c'est-à-dire 0,18 à 0,12, que l'on déduit respectivement du volume atomique des composés organiques et de la densité limite trouvée par M. Amagat pour le gaz hydrogène sous pression infinie.

On peut cependant se trouver ici en présence d'une illusion due à la grande dispersion de ce liquide. Les

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1408, 16 mai 1898.

anciennes expériences de M. Dewar sur la densité de l'hydrogène dans le palladium donnent une valeur de 0,62 pour l'hydrogène combiné, et il sera intéressant de déterminer la densité réelle du corps liquide à son point d'ébullition.

N'ayant pas actuellement les dispositifs nécessaires pour déterminer le point d'ébullition, il a fait plusieurs expériences pour montrer que le liquide bouillant est à une température extrémement basse. D'abord, un long tube de verre scellé à une extrémité, et ouvert à l'autre, est refroidi en plongeant l'extrémité fermée dans l'hydrogène liquide; le tube se remplit immédiatement, au point refroidi, d'air solide. Un petit tube renfermant de l'oxygène liquide fournit de suite un solide bleu.

La seconde expérience fut faite avec un tube contenant de l'hélium.

Le Cracow Academy Bulletin de 1896, contient un Mémoire du professeur Olszewski intitulé: Recherches sur la liquéfaction de l'hélium. La méthode qu'il employait était identique à celle de ses expériences antérieures sur l'hydrogène qui ne donna jamais ou ne put donner autre chose qu'une mousse d'un instant. Il dit: « Aussi loin que mes expériences peuvent être poussées, l'hélium reste un gaz permanent et il est apparemment plus difficile à liquéfier que l'hydrogène.

Dans un Mémoire publié par M. Dewar, dans les Proceedings of the chemical Society (1896-1897), dans lequel la séparation de l'hélium fut effectuée par une méthode basée sur la liquéfaction, il était indiqué que la volatilité de l'hydrogène et celle de l'hélium seraient probablement voisines l'une de l'autre, comme celle du fluor et de l'oxygène. Ayant un échantillon de cet hélium purifié, scellé dans un petit ballon terminé par un tube étroit, ce dernier fut placé dans l'hydrogène liquide; on vit alors un liquide distinct se condenser. D'après ce résultat, il semble qu'il n'y a pas une grande différence entre les points d'ébullition de l'hélium et de l'hydrogène.

Cette expérience a été répétée le 12 mai dans les mêmes

conditions, et on a recueilli en quelques instants 50° d'hydrogène liquide. Du coton trempé dans ce liquide puis enflammé a brûlé avec une grande flamme d'hydrogène.

Ce coton, imbibé d'hydrogène liquide et placé entre les pôles d'un électro-aimant puissant, se montre fortement magnétique, non à cause de l'hydrogène qu'il contient, mais parce qu'il se forme immédiatement à sa surface une couche d'air solide.

D'ailleurs, pendant tout le temps de l'évaporation de l'hydrogène liquide, on voit se produire, au milieu du vase, un nuage d'air solide qui s'accumule dans le fond sous forme d'un dépôt blanc. Lorsque tout l'hydrogène est évaporé, ce précipité blanc, cet air solide, devient liquide, puis disparaît à son tour. Comme dans l'expérience précédente, l'hydrogène, avant d'être exposé à l'air, était absolument transparent.

Tous les gaz connus ont donc été maintenant condensés en liquides, susceptibles d'être manipulés à leur point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, dans des vases à double paroi séparée par un espace vide.

Avec l'hydrogène employé comme réfrigérant, on arrivera à 20° ou 30° du zéro absolu et son emploi ouvrira un champ entièrement nouveau aux recherches scientifiques. Un savant tel que James Clerk Maxwell avait des doutes sur la possibilité de la liquéfaction de l'hydrogène (1). Nul ne peut prédire les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu : Faraday liquéfia le chlore en 1823; soixante ans après, Wroblewski et Olszewski produisirent l'air liquide, et maintenant, après un intervalle de quinze ans, les gaz dits permanents tels que l'hydrogène et l'hélium se montrent à l'état de liquides statiques.

Comparaison des valeurs des poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote et du carbone, déduites de données physiques avec les valeurs déduites de l'analyse chimique;

<sup>(1)</sup> Scientific Papers, vol. II, p. 412.

par M. Daniel Berthelot (1). — Il résulte de la discussion des divers travaux publiés sur cet important sujet, que le calcul des volumes atomiques et des poids atomiques, uniquement fondé sur les deux déterminations physiques de la densité et de la compressibilité, permet de confirmer et, dans certains cas, de préciser les résultats donnés par l'analyse chimique.

Emplois de l'Ozone. — (Extrait du Manuel d'Électrochimie de Backer dont le journal rend compte dans ce numéro.)

A Stettin, on emploie l'ozone, c'est-à-dire l'effluve électrique dans l'air ou dans l'oxygène, depuis 1881, au vieil-lissement des bois destinés à la fabrication des instruments de musique. On sait que pour rendre les bois propres à cette fabrication, on les laissait auparavant sécher pendant des années sous des hangars. Il paraît que les instruments fabriqués avec des bois artificiellement vieillis, ont une grande sonorité et résistent mieux aux variations de température.

Mais les applications les plus importantes de l'ozone sont, sans doute, celles qui ont été faites en Allemagne, par la maison Siemens et Halske. Cette maison a introduit l'ozone dans l'usine de blanchiment de Greifenberg, en Silésie. Il est vrai qu'on y blanchit les toiles et les fils, non par l'ozone seul, mais par l'action successive des hypochlorites et de l'ozone. Dans une autre usine, l'ozone a été appliqué par eux au blanchiment et au raffinage des amidons et autres matières amylacées. On obtient ainsi des produits très estimés. Une usine de Londres se sert de l'ozone pour le blanchiment des gommes et huiles siccatives destinées à la fabrication de vernis.

L'ozone est aussi grandement utilisé pour le vieillissesement des alcools. Une maison de Boston, traite, paraîtil, chaque jour, de fortes quantités de whisky par l'ozone.

Pour le vieillissement des spiritueux, il faut employer

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1030, 15 avril 1898.

de l'oxygène ozonisé et non pas de l'air, car la plus petite trace de composé nitreux y est nuisible.

Ce procédé peut aussi s'appliquer à certains vins; le Porto, par exemple, subit rapidement l'effet de l'ozonisation. Quelques jours suffisent pour l'éclairer et lui donner l'aspect d'un vin ayant passé quelques années en bouteilles.

Une autre utilisation de l'ozone est la préparation des dégras pour les cuirs. Par l'oxydation de diverses huiles animales, on obtient, en effet, un produit d'un prix moins élevé que le dégras et qui rend absolument les mêmes services.

M. M. Otto, qui s'est spécialement occupé de la préparation de l'ozone et de ses applications, a décrit de la manière suivante un procédé de préparation de la vanilline en partant de l'iso-eugénol:

« L'opération peut se faire en dissolvant 100s d'iso-eugénol dans 1.000s d'acide acétique et en faisant passer dans le mélange un courant d'air ozoné. L'ozone réagit nettement, même à froid; mais il vaut mieux opérer au bainmarie. On a soin de surmonter le ballon d'un long réfrigérant à reflux pour condenser les vapeurs d'acide acétique.

« En employant un courant gazeux circulant à la vitesse de 400 litres à l'heure et contenant 5 gr d'ozone par litre, l'oxydation est terminée au bout de vingt-quatre heures. On distille au bain-marie et dans le vide l'excès d'acide acétique; le résidu est dissous dans l'éther; on agite la solution éthérée avec du bisulfite de sodium à 40 B., qui s'empare de la vaniline.

« La combinaison bisulfitique formée ne peut, en général, s'isoler à l'état solide. Il lui est arrivé cependant de l'obtenir. Dans la majeure partie des cas, elle reste en solution dans l'excès de bisulfite.

« Pour séparer la combinaison bisulfitique de la solution éthérée, on décante simplement la couche inférieure au moyen d'un entonnoir à robinet. Décomposée à 50° par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, elle laisse surnager une couche huileuse qui n'est autre que de la vanilline.

« On refroidit et l'on recueille toute la vanilline produite par une série d'épuisements méthodiques à l'éther; ce dernier laisse par évaporation de la vanilline brute que l'on purifie par distillation et que l'on fait cristalliser.

« La vanilline obtenue se présente sous forme d'une masse soyeuse blanche. Elle fond à 80°, bout à 280° à la pression normale en se ramifiant partiellement. Sous un vide de 20<sup>mm</sup>, elle distille à 170°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. »

La vanilline produite par le procédé de M. M. Otto est identique à celle que l'on obtient par épuisement des gousses de vanille; ses solutions jaunissent à l'air et il est très difficile de l'avoir en cristaux bien blancs.

Un procédé analogue serait utilisé à la fabrique de parfums de Courbevoie (Seine).

L'ozone est un bactéricide énergique, et la désinfection deviendra très probablement une de ses applications les plus importantes. Des essais faits sur une grande échelle pour l'assainissement des eaux, ont donné d'excellents résultats.

Du reste, une installation est en voie de construction à Paris, pour la stérilisation des eaux de Seine au moyen d'appareils de Tyndall et van der Sleen. On compte pouvoir stériliser 5.000 litres d'eau par cheval-heure. Si. après quelques mois d'essais, le rendement et le prix de revient répondent aux prévisions, la concession accordée provisoirement sera rendue définitive.

Étude des phosphures métalliques; par M. A. Granger (1). — L'auteur fait connaître les nombreuses observations contradictoires, obtenues par un grand nombre de savants; il a constaté souvent des résultats différents de ceux qui ont été publiés et souvent aussi des faits, variables dans ses propres expériences, suivant le mode opératoire et notamment la température de réaction.

<sup>(1)</sup> Ann. chim. et phys., mai 1898. Travail détaillé de 90 pages.

Il a examiné à fond l'action des combinaisons halogénées du phosphore sur les métaux et celle du phosphore sur les chlorures métalliques.

Parmi les procédés déjà connus, il a examiné de préférence ceux qui paraissaient les plus propres à être utilisés pratiquement.

L'analyse des phosphures et la séparation de l'acide phosphorique d'avec les métaux ont fait aussi l'objet de recherches spéciales.

Il a montré l'existence de plusieurs phosphures de platine :

| Le | biphosphure de platine     |  |  |  | Pt P2  |
|----|----------------------------|--|--|--|--------|
| Le | phosphure de platine       |  |  |  | Pt3 Ps |
| Le | sous-phosphure de platine. |  |  |  | Pt2 P  |
| Le | protophosphure de chrome.  |  |  |  | CrP    |

# et isolé à l'état de pureté :

| Le phosphure de manganèse    | $Mn_3 P_3$                     |
|------------------------------|--------------------------------|
| Le phosphure de fer          | Fe <sup>4</sup> P <sup>3</sup> |
| Le sesquiphosphure de fer    | Fe <sup>2</sup> P <sup>3</sup> |
| Le sous-phosphure de nickel  | Ni <sup>2</sup> P              |
| Le sesquiphosphure de nickel | Ni <sup>2</sup> P <sup>3</sup> |
| Le sous-phosphure de cobalt  | Co <sup>2</sup> P              |
| Le sesquiphosphure de cobalt | Co2 P3                         |
| Le phosphure pentacuivrique  | Cu <sup>5</sup> P <sup>2</sup> |
| Le sous-phosphure de cuivre  | Cu <sup>2</sup> P              |
| Le phosphure cuivreux        | Cu <sup>2</sup> P <sup>2</sup> |
| Le biphosphure de cuivre     | Cu P2                          |
| Le phosphure de mereure      | Hg³ P\                         |
| Le biphosphure d'argent      | Ag P2                          |
| Le sulfophosphure d'étain    | Sn3S2P                         |
| Le phosphure d'or            | Au <sup>2</sup> P <sup>4</sup> |

Il a décrit la préparation et les propriétés de divers phosphures obtenus purs et cristallisés :

De l'ensemble de ce travail, il résulte qu'au point de vue de leur action sur le phosphore les métaux peuvent être partagés en trois classes:

Un premier groupe comprend l'aluminium, le plomb, le bismuth et le mercure, qui ne s'unissent pas directement au phosphore. Les trois premiers ne donnent pas de composés établis: le dernier, seul. donne un phosphure défini. Ensuite viennent l'or et l'argent qui peuvent absorber directement le phosphore et le retenir, en donnant, dans des conditions spéciales, des phosphures facilement décomposables.

Enfin, en dernière ligne, sont le potassium, le sodium, le magnésium, le zinc, le nickel, le cobalt, le chrome et le manganèse, qui se combinent facilement au phosphore, et dont les phosphures présentent une certaine inaltérabilité, surtout ceux qui correspondent au groupe de fer.

Nouveaux procédés pour caractériser l'ammoniaque dans une atmosphère gazeuse; par M. G. Denigès. — La présence simultanée d'amines de la série grasse enlève de sa spécficité à l'iodure mercurico-potassique en solution alcaline : la monométhylamine et la monoéthylamine donnent en effet des précipités colorés avec ce réactif et les amines secondaires méthylique et éthylique, pour ne citer que les plus connues, contractent aussi des combinaisons mercuriques insolubles.

M. Denigès applique à cette détermination les réactions suivantes.

La première consiste à plonger dans l'atmosphère gazeuse à essayer l'extrémité d'un agitateur de verre imbibée d'hypobromite de soude; au contact du gaz ammoniac, la portion mouillée de cette baguette laisse dégager une multitude de bulles gazeuses d'azote, extrêmement petites et dont l'ensemble forme comme une gaine blanchâtre, très apparente, autour de l'extrémité de l'agitateur. En même temps, l'hypobromite se décolore.

Cette propriété de réagir ainsi sur l'hypobromite sodique n'appartient qu'au gaz ammoniac : avec ce réactif, en effet, les amines primaires fournissent un précipité jaunâtre, tandis que les autres amines grasses ne donnent lieu à aucun phénomène sensible.

Les deux autres réactions appartiennent, comme celle de l'azotate mercureux, autant aux amines de la série grasse qu'au gaz ammoniac. L'une est la réaction invertie du formol : on la réalise en portant une goutte de formol du commerce au contact des vapeurs ammoniacales, puis en la plongeant dans 1 centimètre cube d'eau bromée acidulée par une goutte d'acide acétique. On obtient aussitôt un trouble ou un précipité jaune, produit par un dérivé bromé de l'hexaméthylène tétramine.

L'autre est basée sur la coloration carmin intense qu'une goutte d'une solution aqueuse d'hématoxyline ou encore d'extrait de campêche prend au contact de quantités, même très faibles, d'ammoniac gazeux.

Au point de vue de leur degré de spécificité, on pourrait classer ainsi les principaux réactifs de l'ammoniaque et des amines grasses.

- 1º Hypobromite de sodium. Dégage des bulles de gaz azote sous l'influence de l'ammoniaque. Donne avec les amines grasses, primaires, des combinaisons jaunâtres insolubles. N'agit pas sensiblement sur les amines secondaires et tertiaires.
- 2º Réactif de Nessler. Donne un précipité rouge kermès avec l'ammoniaque; un précipité jaune avec la monométhlamine; un précipité blanc, avec la monoéthylamine. Ce dernier précipité jaunit rapidement si le réactif est en excès et redevient blanc par un excès de l'amine.

Il fournit avec la diméthylamine et la diéthylamine un précipité blanc; avec ce dernier corps le précipité est soluble dans un excès d'amine.

Enfin, avec la triméthylamine, il donne, surtout par un excès d'amine, un précipité blane, brunissant assez rapidement.

3º Azotate mercureux, Hématoxyline, Formol. — Le premier de ces corps, dissous, noircit au contact de vapours ammoniacales ou d'amines grasses.

Le second devient de couleur carmin et le troisième fournit de l'hexaméthylène tétramine qui précipite en jaune l'eau bromée acidulée d'acide acétique.

Extraction industrielle de l'iode (1). — Ce procédé réalise l'extraction de l'iode en lessivant les plantes fraîches ou desséchées à l'air, mais non calcinées. L'iode passe entièrement dans les eaux d'épuisement, et les goëmons conservent le pouvoir fertilisant qu'ils doivent à leur azote (3,73 p. 100) et à leur potasse (10 p. 100) environ.

<sup>(1)</sup> Rev. de Chim. industr., mars 1898.

Voici la pratique de l'opération: On chaule de l'eau de mer à raison de 8<sup>kgr</sup> de chaux par mètre cube pour donner une réaction alcaline et précipiter la magnésie. Cette solution est versée sur les goëmons dans la proportion de 2 à 1. On laisse en contact douze heures; 60 à 65 p. 100 de l'iode passent en solution, la quantité restante est extraite presque totalement par deux nouveaux lessivages avec de l'eau de mer chaulée. Les dernières eaux sont assez pauvres et en conséquence on les met de côté pour effectuer le premier épuisement d'une autre opération. Le lessivage est ainsi rendu méthodique.

La seconde partie de l'opération comprend l'extraction particulière de l'iode maintenant réuni dans l'eau de mer chaulée. On sépare d'abord toutes les matières organiques mucilagineuses par l'addition de sulfate ferreux à la dose de 3<sup>kgr</sup> par mètre cube. L'hydrate ferreux précipité avec les matières organiques est facilement séparé par décantation, et réuni aux goëmons d'un traitement subséquent. Quant à la solution restante, elle est limpide et incolore, on l'amène dans de vastes cuves de bois, on la neutralise par de l'acide sulfurique à raison de 21gr d'acide à 66° B. par mêtre cube, et on met finalement l'iode en liberté au moven d'acide nitrique nitreux (1.500 par tonne) ou tout autre réactif approprié (persulfates, etc.). L'iode mis en liberté est finalement séparé au moyen de l'huile de pétrole employée en deux fois à raison de 30kgr par mêtre cube. L'huile de pétrole abandonne son iode à une lessive alcaline de soude ou de potasse, d'où l'iode peut être alors obtenu pur, puis sublimé et livré au commerce.

Sur le traitement industriel de l'émeraude au four électrique; par M. P. Lebeau (1). — On a mélangé environ 50 d'émeraude finement pulvérisée avec 50 de carbure de calcium également en poudre grossière. Le tout a été placé dans un four à carbure et chauffé une heure et demie avec un courant de 1.500 ampères. La masse refroi-

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1202, 25 avril 1898;

die retirée du four était, en apparence, assez homogène et bien fondue. Elle pesait 31kg,500 et était accompagnée de 58kg200 de mélange encore pulvérulent n'ayant pas suffisamment subi l'action calorifique.

La matière fondue présente une teinte gris verdâtre. Elle se délite lentement à l'air en donnant une poussière de même coloration dans laquelle on distingue facilement des cristaux de siliciure de carbone. Un fragment de cette même substance décompose l'eau un peu plus lentement que le carbure de calcium en donnant au début de l'acétylène pur. Après quelques jours, on constate dans le gaz dégagé la présence du méthane, provenant des carbures d'aluminium et de glucinium qui se sont formés au moment de la réduction. Quelques parties métalliques bien cristallisées sont disséminées dans la masse, elles sont formées par un siliciure double de fer et de cuivre.

Après avoir essayé l'action des divers acides sur le produit brut résultant de l'action du carbure de calcium sur l'émeraude à haute température, l'auteur a choisi, de préférence. les procédés suivants:

La matière concassée est abandonnée à l'air humide; elle se délite et se pulvérise ainsi d'elle-même. Dans ce produit d'altération, le glucinium et l'aluminium sont sous forme d'oxydes hydratés ou de carbures non encore décomposés, c'est-à-dire facilement attaquables par les réactifs. On a pu extraire une notable quantité de glucine par simple digestion de ce produit avec le carbonate d'ammonium en solution saturée, mais ce traitement exige un contact très prolongé. L'emploi de l'acide fluor-hydrique ou de l'acide sulfurique est préférable, il permet d'extraire rapidement environ 90 à 95 p. 100 de la glucine contenue dansl'émeraude.

Sur un iodure de tungstène; par M. Ed. Defacça (1). — Préparation. — Le métal fondu, préparé au four électrique par la méthode de M. Moissan, est placé dans une

<sup>(1)</sup> Ac. d. Sc., t. CXXVI, 962, 28 mars 1898.

nacelle au milieu d'un tube de verre vert traversé par un courant de chlore; on chauffe au rouge sombre et, en employant les précautions indiquées par M. Roscoe, on obtient l'hexachlorure pur sublimé; on chasse alors le chlore de l'appareil par un courant d'acide carbonique sec, puis on fait passer l'acide iodhydrique gazeux sec en chauffant pendant une heure environ vers 400° la partie du tube où s'était déposé primitivement l'hexachlorure. Au commencement de la réaction il y a un abondant dépôt d'iode; on obtient finalement une masse infusible brune; on la lave d'abord au sulfure de carbone pur et sec pour lui enlever un peu d'iode libre, on sèche à l'air, on reprend par l'alcool à 95° et l'on sèche définitivement à l'étuve à 110°.

Cette préparation exige quelques précautions : il ne faut pas chauffer au-dessus de 500°, pour éviter un commencement de réduction par l'acide iodhydrique à cette température, et il est préférable d'opérer sur l'hexachlorure sublimé plutôt que sur le fondu.

Analyse. — On place l'iodure dans une nacelle disposée dans un tube de verre et l'on chauffe en faisant passer lentement un courant d'air; l'iode qui provient de la décomposition est entraîné et reçu dans un récipient contenant une solution aqueuse d'acide sulfureux; on le dose à l'état d'iodure d'argent; on le transforme ensuite en chlorure, comme vérification; l'acide tungstique qui reste dans la nacelle est pesé; de son poids on déduit la quantité de métal.

L'auteur a trouvé :

|    |       | Trouvé. |       | Calculé<br>pour Tul <sup>2</sup> . |
|----|-------|---------|-------|------------------------------------|
| Tu | 42,16 | 42,20   | 42,24 | 42,01                              |
| i  | *     | 56,82   | 57,40 | 57,99                              |
|    |       | 99,02   | 99,64 | 100,00                             |

Propriétés. — L'iodure de tungstène TuI<sup>e</sup> se présente sous la forme d'une poudre brune amorphe, insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone et l'alcool.

Il est infusible, n'est pas volatil sans décomposition, en

donnant, au contact de l'air, de l'iode et de l'acide tung stique.

Sa densité est 6,9 à 18°.

L'hydrogène est sans action jusque vers 500°; au-dessus de cette température l'iodure est réduit avec départ d'iode.

Le chlorure l'attaque vers 250° pour donner le chlorure correspondant; si l'on élève la température il se forme les composés plus chlorés.

Le brome ne donne le bromure correspondant que vers 350°.

Le soufre et le phosphore fournissent des composés sulfurés et phosphorés.

L'eau n'agit que très lentement à froid et plus rapidement à l'ébullition; en vapeurs il se forme l'oxyde bleu.

L'acide carbonique n'a d'action que vers 500° et donne alors un corps brun, non volatil, infusible, qui, sous l'influence d'une légère élévation de température, brûle à l'air comme de l'amadou pour donner de l'acide tungstique.

L'acide iodhydrique gazeux agit comme l'hydrogène vers 500° à 600°.

Les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, d'acide fluorhydrique ne l'attaquent que très lentement; l'acide azotique, l'acide sulfurique, l'eau régale le décomposent à l'ébullition et laissent un résidu d'acide tungstique.

L'iodure de tungstène est facilement attaqué par la potasse aqueuse, et très vivement, avec départ d'iode, par la potasse fondue, ainsi que par les carbonates alcalins fondus et les mélanges d'azotate et de carbonate.

Dosage du santalol; par M. W. Dulière (1). — L'essence de santal citrin a une composition toute spéciale, qui permet d'apprécier facilement sa pureté, lorsque l'on a à sa disposition une quantité suffisante du produit.

Cette essence renferme en effet un alcool monoatomi-

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], VII, 332, 1898.

Journ. de Pharm. et de Chim., 6° SERIE, t. VII. (1° juin 1898.)

que bien défini, répondant à la formule C¹⁵H²⁶O et que l'on a appelé santalol. Le titrage du santalol se fait aisément en transformant d'abord cet alcool en éther, en acétate de santalol et en dosant ensuite par saponification l'acétate de santalol formé; de la quantité de potasse nécessaire pour saponifier un poids donné d'acétate, on déduit la proportion de santalol contenu dans l'essence acétylée et dans l'essence primitive.

L'éthérification se fait à l'aide de l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de soude anhydre; celui-ci n'intervient pas dans la réaction et n'a d'autre but que d'absorber l'eau résultant de l'éthérification.

Les choses se passent comme il suit :

Voici les détails de l'opération (1):

On mesure 5 à 6<sup>cc</sup> d'essence que l'on verse dans un matras à long col et à fond bien plat et peu étendu; on mesure une égale quantité d'anhydride acétique qui sert au rinçage de l'éprouvette et que l'on verse aussi dans le matras; on mélange. Il faut que le fond du matras soit couvert d'une couche de 1c au moins; on ajoute 30 à 40<sup>egr</sup> d'acétate de soude anhydre; on place le matras sur une toile métallique, on le recouvre d'un petit entonnoir surmonté d'un verre de montre et on chauffe en réglant la flamme de façon à avoir une ébullition tranquille; on évite ainsi toute déperdition et l'on n'est pas incommodé par les vapeurs acétiques qui se condensent dans la partie supérieure du matras. Au bout d'une heure, l'éthérification peut être considérée comme finie; le produit de la réaction se prend en masse cristalline par refroidissement; on ajoute 100° d'eau

<sup>(1)</sup> Ce procédé est celui que Parry a publié dans le *Pharmaceutical Journal*, sauf que ce dernier opérait sur 10<sup>er</sup> d'essence.

additionnée de quelques grammes de carbonate sodique et on fait passer le tout dans un entonnoir à boule muni d'un bouchon à l'émeri et d'un robinet de décantation. On agite vigoureusement et on laisse reposer pour que l'essence acétylée se rassemble au-dessus; on sépare l'eau par décantation et on recommence à trois reprises le lavage à l'eau distillée; on recueille l'essence qui est trouble; on la chauffe au bain-marie pour décomposer l'émulsion; l'essence devient ainsi limpide et les goutte-lettes d'eau se rassemblent au fond; on verse sur un petit filtre pour éviter les pertes. L'expérience a prouvé que l'essence ainsi séparée peut servir directement au dosage, sans être déshydratée par le sulfate de soude sec, comme le recommande Schimmel.

En opérant ainsi, on recueille assez d'essence acétylée pour faire deux dosages d'après les indications suivantes:

On tare un matras de 200ce environ; on y pèse 2st d'essence acétylée; on y ajoute 25ce de solution alcoolique demi-normale de KOH; on chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure, en ayant soin d'adapter au matras un réfrigérant à reflux. La saponification finie, on ajoute 100ce d'eau distillée, un peu de phénolphtaléine et on dose l'excès de potasse à l'aide d'une solution demi-normale monovalente de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

On déduit le nombre de centimètres cubes d'acide employé des 25ce de solution potassique et on multiplie par 0.111 pour avoir la quantité de santalol contenu dans les 2ce d'essence acétylée; on calcule aussi la quantité d'acétate de santalol contenu dans ces 2ce en multipliant le nombre de centimètres cubes de KOH en excès par 0.132. On déduit le premier résultat du second pour savoir la quantité d'acide acétique qui était en combinaison; retranchant maintenant le poids de l'acide combiné des 2ce d'essence acétylée, on a le poids réel d'essence pure correspondant à ces 2ce et l'on peut ainsi rapporter les résultats à l'essence primitive.

Voici les chiffres:

| NATURE DE L'ESSENCE.                 | Nombre<br>de cent. cubes<br>de KOH<br>demi - normale<br>absorbée<br>dans la<br>saponification. | P. c.<br>d'acétate<br>de<br>santalol<br>de<br>l'essence<br>acétylée. | P. c.<br>de<br>santalol<br>de<br>l'essence<br>acétylée. |       |
|--------------------------------------|--|--|---|-------|
| Essence de santal citrin de Schimmel | 14,5   | 95,70  | 80,97   | 94,95 |
| Essence pure de fabrication          |  | 07.00  | 04 20   | 00.15 |
|                                      | 14,7   | 97,02  | 81,58   | 96,45 |
| Essence pure préparée par l'aut.     | 14,4   | 95,04  | 79,92   | 94,14 |
| Essence type de santal des           |  |  |   |       |
| Indes occidentales                   | 7,0  | 46,20  | 38,85   | 41,93 |
| Essence type de bois de cèdre.       |  |  |   |       |
| (Schimmel)                           | 2,4  | 15,84  | 13,32   | 13,68 |
| Essence de copahu garantie           | ·  |  |   |       |
| pure                                 | 1,3  | 8,58   | 7,21  | 7,35  |
| Essence type de baume de gurjun.     | 1,4  | 9,24   | 7,77  | 7,88  |
| Essence de santal citrin préle-      | -,-  | -,   |   | •     |
| vée dans une pharmacie               | 8,8  | 57,58  | 48,84   | 53,5t |
| Essence de santal provenant          | ,,,,   | ا ۲۰٫۰۰۰   | -0,0-   | ,     |
| d'une droguerie en gros              | 3,7  | 24,42  | 20,53   | 21,36 |
| Essence de capsules de santal        | 3,1  | 47,74  | ۳۰,۵۰۰  | 21,00 |
| prélevées dans une pharmacie.        |  | - 00   | 0.00  | 6,74  |
| protevees dans due pharmacte.        | 1,2  | 7,92   | 6,66  | U, 14 |

Il résulte de ces chiffres que l'on peut exiger de l'essence de santal une teneur de 94 p. 100 de santalol et que la moindre falsification par une essence quelconque se traduira par une diminution notable de ce facteur si important, dont le dosage n'exige pas une grande quantité d'essence et se fait sans difficultés.

La préparation de la vanille (1). — Dans la plus grande partie des plantations de sucre de l'île de la Réunion, on cultive la vanille sur une plus ou moins grande échelle, et, dans un certain nombre de districts, il existe de grands fermiers qui ne s'occupent que de cette culture.

On attache une attention toute particulière au séchage

<sup>(1)</sup> Imperial Institute Journal, d'après Moniteur scientifique.

de la gousse au moyen du chlorure calcique. Le point essentiel, dans le traitement auquel on soumet la vanille, est d'obtenir un produit résistant, et de développer en même temps l'arome qui en fait la valeur.

Le succès de ces manipulations dépend, en grande partie, de l'état de maturité des gousses. Arrachées trop tôt, elles sont, après dessiccation, minces et pauvres, se conservent mal, et leur arome n'est que faiblement développé; cueillies trop tard, elles sont bien développées, possèdent une forte odeur, mais elles sont cassantes et perdent ainsi beaucoup de leur valeur commerciale. En thèse générale, les fruits sont murs lorsque leurs parties inférieures commencent à jaunir, et, alors, le premier traitement auquel on les soumet est l'action de l'eau chaude. Le jour même de la cueillette, ou, au plus tard, le lendemain, les gousses, réunies en bottes assez serrées. sont enfermées dans des caisses en étain doublées de laine, et ces caisses sont placées dans des fûts, dans lesquels on verse une quantité d'eau chaude suffisante pour les recouvrir entièrement; pour empêcher un refroidissement trop rapide, le tout est entouré de sacs. Le lendemain matin, les fruits sont retirés de ce bain, et exposés, pendant un certain temps, à l'action de l'air. Ils sont ensuite enroulés dans une couverture de laine, mis dans des caisses en hois et exposés, pendant deux ou trois jours, en pleine lumière solaire. Vient alors l'opération la plus importante, le séchage proprement dit. Anciennement, cette opération se faisait dans des étuves à air chaud, mais elle entraîne une perte en matières aromatiques et nécessite, en outre, une trop forte dépense de travail. Actuellement on a recours au chlorure calcique. et voici comment on procède.

L'opération est faite dans des caisses en fer galvanisé pourvues d'une porte fermant hermétiquement. Chacune de ces caisses renferme onze tiroirs, dont l'inférieur et le sixième sont destinés à recevoir les plateaux contenant le chlorure calcique (environ 18 k<sup>g</sup>), les autres recevant la vanille (environ 47 k<sup>g</sup>). Il faut veiller surtout à ce que le

bois sur lequel repose la vanille ne renferme aucune substance odorante, résine, etc., car la vanille absorbe très avidement ces produits.

Les tiroirs chargés, on ferme la porte, mais tous les deux ou trois jours la vanille est soigneusement examinée, et le chlorure renouvelé, s'il y a lieu. Au bout de vingtcinq à trente jours, l'opération du séchage est terminée.

Lorsque la vanille a été imparfaitement desséchée, elle se conserve mal et favorise le développement de petits vers. Trop fortement desséchée, elle se conserve bien, mais elle est trop fragile, et, par suite, sa valeur est moindre. Ce n'est que l'expérience qui peut indiquer à quel moment précis la vanille a acquis le degré de sécheresse voulu. Ce point atteint, la vanille est étalée sur de petits rayons, dans une salle bien aérée, où elle reste plusieurs jours, avant de passer dans des caisses en étain, dont chacune en reçoit environ 25 ks. Elle y séjourne plusieurs semaines; tous les deux ou trois jours elle est examinée, et tout défaut qui aurait pu se produire est soigneusement enlevé. Finalement, elle est soumise à un lavage. A cet effet, 20 ks de vanille sont jetés dans 27 litres d'eau parfaitement pur et chauffée à 60° C.; après ce bain, les gousses, légèrement essuyées et séchées à l'ombre, sont assorties et classées suivant la longueur et le degré de finesse, réunies en petites bottes et enfermées dans des caisses en étain à couvercle, chaque caisse contenant 4 à 5 ks. Mais, même alors, la vanille n'est pas encore jugée en état de supporter le transport par mer, et elle est encore surveillée pendant un mois. Toute gousse présentant la moindre trace d'humidité est immédiatement enlevée. Quant aux gousses avariées, elles subissent un traitement spécial et sont alors vendues comme produits de qualité inférieure.

La fabrication de la cocaïne aux Indes (1). — On commence à cultiver le coca (Erythroxylon coca), sur une

<sup>(1)</sup> Imperial Institute Journal, d'après Moniteur scientifique.

grande échelle, dans le gouvernement de Madras. C'est en 1870 que le jardin botanique de Kew avait introduit la plante à Ceylan, et il est probable que les plants cultives à Madras proviennent de la même source. Ce pays se prête, du reste, admirablement à la culture du coca, et il n'y aurait aucune difficulté à isoler l'alcaloïde, la cocaïne, dans les vastes laboratoires que possède le département médical. En 1890, lorsque le premier rapport touchant cette question a été présenté, le prix du chlorhydrate de cocaïne s'élevait à 20 shilings l'once (25 fr. les 28 1/3 gr.): mais, d'un autre côté, par suite de la demande locale très restreinte — à peine trois livres par an, — le gouvernement n'a pas cru devoir entreprendre des essais en vue de la fabrication du chlorhydrate de cocaïne dans le pays même. Comme les expériences faites trois ans plus tard, à Sikkim, n'ont point donné des résultats favorables, on a abandonné l'idée première de la culture rationnelle du coca. Mais, en 1894, le gouvernement de Madras a otto sollicité de nouveau et invité à faire faire des expériences de culture dans les régions basses du Nilgiris, les essais faits à Sikkim n'ayant pas reussi, à cause de la trop grande altitude de cette région et à cause du climat défavorable à ce genre de culture. Aussi, le gouvernement. tout en émettant l'avis que les demandes locales sont restreintes pour justifier la fabrication de la cocaïne. avait ordonné de procéder à une série d'expériences. Les résultats que l'on vient de publier sont très satisfaisants. et le rapport rédigé par les savants attachés aux jardins botaniques du Nilgris est très favorable à tous les points de vue; de sorte que le gouvernement de Madras — les demandes locales avant fortement augmenté en ces derniers temps — estime qu'il serait de l'intérêt des colons de s'occuper activement de la culture du coca.

On peut se faire facilement une idée de l'énorme consommation de cocaïne, si l'on considère que le Pérou el la Bolivie produisent annuellement 22 1/2 millions de livres de feuilles sèches, ce qui représente sensiblement 55.000 livres de cocaïne. Certes, deux produits synthétiques tiennent également le marché, mais il n'est pas aisé de dire jusqu'à quel point ils peuvent suppléer l'alcaloïde naturel.

Il est certain que la cocaïne indienne, fabriquée avec toutes les précautions voulues et tous les soins désirables, trouvera en Europe un débouché, et pourra lutter avec avantage contre le produit de l'Amérique du Sud.

## Hygiène.

Nouveaux aperçus sur l'épuration des eaux d'égout; par M. Bechmann, M. Vallin (1). — M. Dibdin. ancien chimiste du Conseil du Comté de Londres, vient de publier un livre d'un grand intérêt sur ce sujet à propos d'expériences en grand qui se font à Barking, Sutton, Exeter, etc. et qui vont peut-être donner naissance à un mode nouveau d'épuration des eaux d'égout, qu'on peut appeler la filtration intermittente, ou l'épuration par les bactéries. Il se substiturait aux divers traitements chimiques, qui ont comme inconvénient, jusqu'à ce jour insurmontable, la production de boues de peu de valeur, et très encombrantes.

Ce procédé n'est au fond, — dit très justement M. Vallin, — qu'un perfectionnement du système d'épuration par aération intensive des filtres préconisé et appliqué depuis 1889 par Laurence (États-Unis), par Waring à Newport près New-York en 1894 et par Lowcock près de Birmingham en 1895. Ces derniers injectaient de bas en haut de grandes quantités d'air à travers la couche filtrante à l'aide de pompes à vapeur (2).

M. Bechmann décrit le nouveau procédé sans s'avancer sur son application, possible pratiquement, aux eaux usées de la ville de Paris, de façon à réduire les milliers d'hec-

<sup>(1)</sup> Revue d'hygiène, 20 avril 1898.

<sup>(2)</sup> On devrait citer aussi les essais entrepris autrefois par M. Lauth, alors membre du conseil municipal de Paris, et l'épuration des eaux résiduaires au moyen d'irrigations intermitentes par M. Gérardin.

A. R.

tares, nécessaires pour l'épandage, à quelques centaines : espérons que les ingénieurs de la Ville font entreprendre des essais. Les expériences de M. Dibdin datent de 1893.

Des filtres de 16 mètres carrés de superficie environ, formés de cailloux cassés, de mâchefer, de terre cuite, de fragments de coke, de sables et de graviers, reçurent simultanément l'eau des égouts de Londres traitée par la chaux et le sulfate de fer, telle qu'on la rejette, encore impure mais à peu près clarifiée, dans le fleuve. Après quelques tâtonnements, ces filtres, dans lesquels on introduisait l'eau par intermittence et qu'on laissait reposer dans les intervalles, ont permis de réaliser une épuration, dont le coefficient, résultant de la proportion d'oxygène absorbée par les échantillons d'eau avant et après le traitement, s'est élevé de 43 à 60 p. 100. »

Encouragé par ce premier succès, M. Dibdin résolut de faire un essai pratique à grande échelle avec un filtre d'une superficie d'un acre (4.046 70), garni de coke en fragments. L'épaisseur de la couche de coke est de 3 pieds, et au-dessus règne une couche de gravier de 3 pouces d'épaisseur, 1 mètre en tout environ. Au-dessous est disposé un réseau de drainage aboutissant à un conduit unique d'évacuation muni d'un obturateur.

L'emploi de ce filtre, commencé avec prudence, poursuivi ensuite dans des conditions variées, a fini par se régulariser, et s'est continué finalement par périodes de 8 heures, dont 2 consacrées au remplissage, 1 au repos, 5 à l'égouttement, de sorte qu'on fait trois opérations dans les 24 heures. Après 6 jours d'activité, le filtre est mis au repos pendant une journée.

Lorsque, l'an dernier, les résultats obtenus au moyen du filtre de Barking ont été livrés à la publicité, ils étaient consacrés déjà par une pratique ininterrompue de plus d'une année, ce qui leur donne une valeur sérieuse et a permis à M. Dibdin de déclarer que la durée du fonctionnement d'un filtre ainsi aménagé et conduit semblait devoir être en fait à peu près illimitée. Ajoutons que, durant cette période, sont survenues les gelées persis-

tantes de janvier et février 1895 qui n'ont apporté aucune perturbation dans la marche des opérations.

Or, pendant tout ce temps, le coefficient moyen d'épuration s'est maintenu à 78 p. 100 et la dose traitée par jour a été constamment de 1.000.000 de gallons, soit 4.500 mètres cubes par la superficie d'un acre, ou plus d'un mètre cube par mètre carré de filtre.

Presque en même temps, le même expérimentateur faisait une autre tentative, à Sutton, sur des eaux d'égouts amenées au filtre sans traitement préalable, et obtenait des résultats tout à fait analogues, mais par un double filtrage, d'abord à travers une couche de mâchefer disposée dans un ancien bassin de précipitation chimique, puis sur un filtre à coke.

Il s'est cru dès lors autorisé à conclure que des filtrages intermittents à travers des couches poreuses, composées de matériaux de grosseur convenable, permettent d'obtenir une épuration qu'on se propose de réaliser, et que si l'on se contente du coefficient de 75 p. 100, admissible dans la majorité des cas, on est de la sorte en mesure d'obtenir le traitement de 1 mètre cube d'eau d'égout par mètre carré de filtre et par jour.

C'est 10.000 mètres cubes par hectare, et pour 300 jours de travail par an 3.000.000 de mètres cubes. A ce compte, une surface de 75 hectares suffirait pour le traitement artificiel de la totalité des eaux d'égout de Londres.

Les objections présentées au cours des discussions auxquelles ces conclusions ont donné lieu n'ont pas porté sur le principe du procédé et n'ont point infirmé ces chiffres.

Dans le même temps, mais sur un autre point, à Exeter. M. Cameron tentait également de substituer l'épuration par les bactéries au traitement chimique. Il faisait passer l'eau d'égout brute, sans aucun dégrossissage préalable, dans une cuve fermée dite fosse septique. où elle séjournait assez longtemps pour subir la fermentation putride et en ressortir par siphonnement après liquéfaction complète des matières organiques en suspension.

Le liquide ainsi obtenu subissait ensuite une filtration intermittente destinée à réaliser l'épuration des substances dissoutes.

Il résulte de la discussion à laquelle les procédés ont donné lieu qu'ils ne diffèrent théoriquement qu'en un point: M. Dibdin a demandé la liquéfaction des matières organiques solides en suspension à des microbes aérobies, tandis que M. Cameron mettait en œuvre d'autres microbes anaérobies capables de réaliser le même objet; mais pour la combustion finale, qui ne peut avoir lieu qu'en présence de l'oxygène, il n'y a plus le choix, ce sont des microbes aérobies seuls qui la déterminent.

Au reste, la rapidité de l'épuration a été peu différente dans les deux procédés et le coefficient presque identique.

Quoi qu'il en soit, le second procédé semble moins séduisant que le premier; comme l'ont déclaré sans ambages plusieurs des hygiénistes qui l'ont discuté, il serait peut-être fâcheux de voir reparaître, sous le nom d'ailleurs assez malheureux de fosse septique, la vieille fosse de nos pères.

D'ailleurs les matières minérales inertes, le sable, etc., qui se déposent dans la cuve fermée, doivent en être extraites de temps à autre; ne se produira-t-il pas, au moment de ces opérations de vidange, d'épouvantables odeurs, des dégagements de gaz infects?

### BIBLIOGRAPHIE

Die Saüren der Rindergalle und der Menschengalle (Les acides de la bile de bœuf et de la bile de l'homme); par le professeur Lassar-Cohn (1). — L'auteur a résumé soigneusement dans cette brochure, tous les travaux publiés depuis 1800 sur ce sujet, et il y a ajouté l'exposé de ses propres recherches sur la constitution des acides

<sup>(1)</sup> Leipsig, Verlag von Léopold Voss, 1898.

biliaires. Il montre que la bile humaine diffère de la bile de bœuf en ce qu'elle contient de l'acide fellique auquel il attribue la formule C<sup>22</sup>H<sup>26</sup>O<sup>6</sup> ce qui en fait un homologue inférieur de l'acide choléique C<sup>26</sup>H<sup>46</sup>O<sup>6</sup>.

Em. B.

Praxis der Harnanalyse; par M. le professeur Lassan-Cohn (1). — Petite brochure de quarante pages dans laquelle l'auteur a résumé les procédés les plus simples et les plus précis qui aient été proposés pour rechercher et doser les principes qu'on rencontre dans l'urine normale ou pathologique. Elle renferme, en outre, un chapitre consacré à l'analyse du suc gastrique.

Em. B.

H. Becker. — Manuel d'électrochimie et d'électrométallurgie (2). — L'auteur s'est proposé de faire un manuel à la portée des personnes qui s'intéressent à l'électrochimie et à l'électrométallurgie.

Après un aperçu général sur les définitions, et des renseignements sur les dynamos, les piles diverses, les accumulateurs, l'auteur traite, dans une première partie, des effets chimiques du courant électrique : extraction de l'aluminium, du magnésium, du sodium; affinage du cuivre, du plomb, de l'argent, traitement électrolytique des minerais de cuivre, d'or, d'argent, de zinc, d'antimoine, de nickel, fabrication de la soude, des hypochlorites, des chlorates, blanchiment, désinfection, analyse électro-chimique,

Dans une seconde partie, il étudie l'utilisation des effets thermiques du courant électrique : fonte et soudure des métaux, transformation du carbone en graphite, fabrication du carborundum, du corindon, du rubis, du carbure de calcium.

Un dernier chapitre est consacré à l'application de l'ef-

<sup>(1)</sup> Hamburg, Verlag von Léopold Voos (2º édit., 1898). Prix: 1 mark.

<sup>(2)</sup> J. Fritsch, 30 rue du Dragon, Paris, 1 vol. de 521 pages cartonné avec 140 figures dans le texte et deux planches.

fluve électrique, à la préparation et à l'emploi de l'ozone.

L'auteur a atteint le but qu'il s'est proposé : faire connaître et apprécier cette science qui, née d'hier, étend de jour en jour, avec rapidité, son champ d'action, dont l'ampleur actuelle fait préjuger l'importance dans l'avenir.

Comptes rendus de l'Académie des sciences, 2 mai 1898. — Balland: Avoines chocolatées. — Bordas, Joulin et de Raczowski: Amertume des vins. — J.-J. Andeer: Ramollissement des os par la phloroglucine. — J. Cavalier: Sur les monoéthers phosphoriques.

— 9 mai 1898. — P.-P. Dehérain: Sur les pertes d'ammoniaque qui accompagnent la fabrication du fumier de ferme. — Aimé Girard et Lindet: Recherches sur le développement progressif de la grappe du raisin. — P. Lebeau: Sur un borocarbure de glucinium: sa formule est C\*Bo\*Gl\* soit Bo\*C.2GCl\*. — V. Thomas: Sur quelques sels halogénés du plomb; chloroiodurcs. — F. Osmond: Microstructure des alliages de fer et de nickel. — Massol: Dérivés thermiques relatifs à l'acide éthyl-malonique. — Léo Vignon: Formation du furfurol par la cellulose et ses dérivés oxy et hydro.

# SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

#### Fin de la séance du 4 mai 1898.

M. Moureu. — Le bibromure C³H²Br² réagit énergiquement; mais au lieu d'éthène-pyrocatéchine C⁵H⁴ O—CH composé encore inconnu, il y a formation du gaz acétylène bromé C³HBr. Ce travail a fourni à l'auteur l'occasion de rechercher un procédé de préparation pratique de bibromure d'acétylène. On obtient aisément ce composé, en ajoutant avec précaution un excès de poudre de zinc au tétrabromure d'acétylène dissous dans l'alcool, filtrant, précipitant par l'eau, et rectifiant.

Le tétrabromure C'H'Br, en réagissant sur la pyrocatéchine en présence d'un excès d'alcali, donne, avec de faibles

rendements, le composé 
$$C^{\bullet}H^{\bullet} < {\atop 0} > CH - CH < {\atop 0} > C^{\bullet}H^{\bullet}$$
,

qui cristallise dans l'alcool en minces feuillets blancs, légers, brillants, fusibles à 89° et est très lentement entrainable par la vapeur d'eau. Ce corps s'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, avec formation d'un produit fusible à 125°,5, assez soluble dans l'eau, donnant avec le chlorure ferrique une coloration bleu d'indigo, qui disparaît par addition de carbonate de soude, paraissant pouvoir être représentée par la formule de constitution

С• H• < О−СНОН−СНО

# SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 11 mai 1898. — M. Bardet, à propos de la récente communication de M. Frémont sur l'emploi thérapeutique du suc gastrique de chien contre l'hypochlorhydrie, demande si, en raison de la difficulté qu'on a en pratique à obtenir ce suc gastrique, il n'y aurait pas lieu de le remplacer par du suc gastrique artificiel. Une solution chlorhydro-peptique (et c'est à la pepsine en paillettes qu'il faut donner la préférence), préparée en se basant sur les chiffres de dosage des sucs gastriques employés par M. Frémont, ne produirait-elle pas les mêmes effets, surtout si on l'associe à un régime alimentaire approprié?

Quant à l'opinion de M. Mathieu, qui croit pouvoir traiter l'hyperchlorhydrie par l'administration d'acide lactique, elle va à l'encontre des faits observés par M. Bardet, qui a toujours constaté que la fermentation lactique était extrêmement douloureuse.

M. Mathieu répond qu'il ne prétend pas traiter tous les hyperchlorhydriques par l'acide lactique. Mais, dans certains cas, l'acide lactique bien administré peut rendre des services. Si on le donne au moment où l'estomac est en pleine activité, il est certain que le résultat sera désastreux; mais si on le donne au moment où la sécrétion gastrique n'est pas encore en mouvement, c'est-à-dire pendant les périodes de repos de l'estomac, on observera un phénomène d'inhibition sur les glandes gastriques, qui sécrèteront beaucoup moins.

D'ailleurs, une idée analogue a déjà été mise en pratique par un médecin hollandais, Talma, qui prescrit avec succès l'acide chlorhydrique dans le traitement de l'ulcère rond.

- M. Frémont ne pense pas que le suc gastrique naturel puisse être remplacé par du suc gastrique artificiel, et il cite à ce propos une observation dans laquelle, le suc gastrique de chien venant à manquer, on fit prendre à la malade, que le traitement par le suc naturel améliorait rapidement, du suc gastrique artificiel qui n'amena aucun soulagement.
- M. Petit pense qu'un suc gastrique artificiel peut être tout aussi efficace qu'un suc naturel à la condition que les proportions de pepsine et d'acide chlorhydrique soient égales dans les deux liquides. Aujourd'hui, rien n'est plus facile que de doser exactement ces produits, et les résultats qu'annonce M. Frémont doivent pouvoir être obtenus avec des liquides artificiels convenablement dosés.
- M. Bilhaut se demande si le suc gastrique ne contient pas une substance analgésique particulière. Il rapporte à ce propos deux cas qu'il observa jadis dans le service de M. Tillaux. Le premier concerne un zouave qui souffrait d'une névralgie intercostale si rebelle qu'on dut le réformer. M. Tillaux lui fit faire loco dolenti une injection sous-cutanée unique de 1<sup>ce</sup> de suc gastrique de chien, qui guérit radicalement le malade. Le second cas est celui d'une femme atteinte de cancer du sein; des injections semblables la soulagèrent beaucoup mieux que les injections de morphine.
- M. Chassevant ne croit pas que le suc gastrique artificiel soit capable de produire les mêmes effets que le suc naturel. Car, dans celui-ci, à côté des pepsines solubles, seules connues dans le commerce, il existe une pepsine insoluble dont le rôle biologique paraît être important.

L'acide chlorhydrique lui-même existe dans le suc gastrique sous une forme spéciale qui modifie sans doute son action. Ferd. VIGIER.

## VARIÉTÉS

Circulaire relative aux pharmaciens de deuxième classe. — Aux termes de la loi du 19 avril 1898, les pharmaciens de 2º classe ont le droit d'exercer désormais sur tout le territoire de la République.

En conséquence, les aspirants à ce titre n'auront plus à déclarer, comme précédemment, le département dans lequel ils se proposent d'exercer, et mention de ce département ne sera plus faite sur leur diplôme.

Bulletin de pharmacie de Lyon, mars-avril 1898. — Questions d'intérêts professionnels. Suite et fin de la revision du Codex, par M. Lambert. — Les onguents des pharmacies au XVII<sup>e</sup> siècle, par M. Gilbert.

Cercle pharmaceutique de la Marne. — Comptes rendus de l'année 1897. — Questions d'intérêt professionnel. Combinaisons du camphre avec les phénols et leurs dérivés; des modifications à apporter au Codex; par MM. Lajoux et Grandval.

Bulletin de Pharmacie du Sud-Est. — Questions d'intérêt professionnel. Étude critique et revue des travaux précédents pour la revision du Codex : gazes médicamenteuses, par M. Fr. Gay.

École de plein exercice de médecine et de pharmacie de Nantes.

— Un concours s'ouvrira, le 7 novembre 1898, devant l'École supérieure de pharmacie de l'Université de Paris, pour un emploi de suppléant de la chaire d'histoire naturelle à l'École de plein exercice de médecine et de pharmacie de Nantes.

Le registre d'inscription sera clos un mois avant l'ouverture du concours.

#### FORMULAIRE

## Vin de phosphoglycérate de fer (MERCE).

| Phosphogl | yo | ó | ra | te | d | le | f | er |  |  |  |  |  | 10 |
|-----------|----|---|----|----|---|----|---|----|--|--|--|--|--|----|
| Glycérine |    |   |    |    |   |    |   |    |  |  |  |  |  | 50 |
| Vin blanc |    |   |    |    |   |    |   |    |  |  |  |  |  |    |

## Le Gérant: GEORGES MASSON.

## TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la valeur de la teinture de gaïac comme réactif des agents d'oxydation; par M. Pierre Breteau (1).

La résine de gaïac qui bleuit au contact de certains agents d'oxydation est en particulier indiquée comme réactif sensible du sang, du sulfate de cuivre, de l'acide cyanhydrique, du phosphore, des oxydases, etc., soit par action directe, soit en faisant intervenir l'essence de térébenthine.

Nous croyons avoir observé que ce bleuissement de la teinture de gaïac peut se produire dans des circonstances encore non signalées, qu'il peut prêter à des confusions d'abord, et ensuite qu'il perd de son importance en raison même de la multiplicité des circonstances où nous l'avons constaté.

Inversement, le phénomène du bleuissement dépend de conditions mal appréciées, de telle sorte qu'en faisant varier légèrement ces conditions, le réactif peut être infidèle. Sa valeur en est d'autant diminuée.

Rappelons les faits observés par nos prédécesseurs et contròlons-les.

Schænbein a signalé que « si l'on mêle à volumes « égaux de la teinture de gaïac et du térébenthène aéré

« et qu'on agite avec de l'eau, le précipité blanc de résine

« prend une coloration bleue très intense. »

Nous avons observé que cette réaction ne se produit pas infailliblement et, de plus, que le bleuissement ne se produit jamais si l'on procède d'une façon un peu différente, c'est-à-dire en ajoutant du térébenthène aéré à un mélange d'eau et de teinture de gaïac.

Ni une agitation énergique et prolongée, ni une élévation de la température ne déterminent le bleuissement,

<sup>(1)</sup> Laboratoire de M. le professeur Cazeneuve.

pas plus que le passage d'un courant d'air ou d'oxygène dans le mélange.

Schænbein a signalé également que l'addition d'une trace de sang au mélange d'essence de térébenthine et de teinture de gaïac détermine le bleuissement immédiat; Van Deen a basé sur ce fait une méthode pour la recherche d'une petite quantité de sang.

Nous avons repris cette expérience sur le sang.

L'essence de térébenthine que nous avons employée était très vieille.

La teinture de gaïac était faite à 2 p. 100 de résine. Nous avons fait usage d'eau distillée exempte de toute trace de cuivre et d'alcool absolu. MM. Bourquelot et Bougault ont en effet montré que certaines eaux distillées bleuissent souvent la teinture de gaïac par la proportion infinitésimale de cuivre qu'elles peuvent contenir (1).

A quelques centimètres cubes d'eau distillée, on ajoute une goutte de sang, puis un peu de teinture de gaïac; on agite vigoureusement. Aucun phénomène ne se produit. L'addition d'une seule goutte de térébenthène aéré détermine un bleuissement foncé, immédiat.

C'est la réaction de Van Deen. Le fait est exact. Mais cette réaction est-elle spéciale à l'oxyhémoglobine?

A une certaine quantité de sang frais défibriné, on ajoute son volume d'eau distillée puis, après quelque temps, un grand excès d'alcool absolu. On filtre; on essore. La poudre sèche est ensuite épuisée par l'eau distillée.

La solution aqueuse est additionnée d'un peu d'acide tartrique pour enlever les traces d'oxyhémoglobine dissoute.

La solution acide, ainsi obtenue, est incolore; on y verse quelques gouttes de teinture de gaïac; après agitation, on ajoute une goutte d'essence de térébenthine: bleuissement au bout de quelques secondes, mais cependant un peu moins intense qu'avec le sang hémoglobiné.

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., 1er soût 1897.

La solution, même portée à l'ébullition, donne encore la réaction.

Le bleu est stable fort longtemps; la présence d'acides minéraux, de sulfate de quinine, entrave le phénomène.

Nous avons appliqué le même traitement à du sang putréfié, à du sang coagulé par la chaleur (100°), nous avons toujours réussi à déterminer le bleuissement de la teinture de gaïac comme avec le sang frais.

Dans le sang il existe donc, à côté de l'oxyhémoglobine. une substance très stable, pouvant bleuir la teinture de gaïac. Mais le lait va nous offrir le même phénomène.

A 5<sup>cc</sup> de petit lait, fait à froid à l'aide d'acide tartrique, on ajoute de la teinture de gaïac, puis une goutte du térébenthène; après une agitation vigoureuse, on obtient le bleuissement de la teinture de gaïac. S'il n'y a pas excès d'acide, l'ébullition n'entrave pas le phénomène.

Nous ne sommes nullement fixés sur le principe du petit lait qui détermine le bleuissement. Cette recherche serait à poursuivre. Dans tous les cas, l'oxalate d'ammoniaque entrave la réaction, sans que la précipitation des sels de chaux par ce réactif puisse l'expliquer; l'addition ultérieure de sel calcique au petit lait ne lui restitue pas sa faculté de bleuir la teinture de gaïac.

Si le petit lait est susceptible de bleuir la teinture de gaïac, tout comme le sang, on voit de suite naître les confusions possibles qui enlèvent à ce réactif toute importance.

La gélatine, l'albumine de l'œuf, la salive ne donnent cependant aucun résultat.

Nous avons vérifié ce que l'on savait déjà sur l'action de traces de sels de cuivre.

MM. Bourquelot et Bougault ont montré, en effet, qu'une solution très étendue de sulfate de cuivre (1/500.000) bleuit la teinture de gaïac lentement à froid, plus rapidement à 40°.

Mais nous avons observé de plus que le bleuissement devient instantané, à froid, si on fait intervenir, comme pour le sang ou le petit-lait, l'essence de térébenthine. Voilà donc des traces de cuivre qui se comportent comme les liquides organiques.

Chose également à noter, nous avons rencontré de l'éther ordinaire, de l'alcool, du benzène, bleuissant la teinture de gaïac en présence de l'essence de térébenthine. Parfois, ces mêmes dissolvants ne nous ont rien donné dans les mêmes conditions. La présence d'impuretés, traces de cuivre ou autres, détermine sans doute le phénomène.

On voit encore ici le peu de valeur qu'il faut accorder à ce phénomène du bleuissement de la résine de gaïac.

Le noir animal bleuit facilement la teinture de gaïac, en présence d'essence de térébenthine. Le rôle oxydant, déjà signalé, du noir explique suffisamment ce phénomène.

Mais ce qui est plus grave, c'est le rôle du papier luimême dans ce phénomène du bleuissement.

Nous avons préparé du « papier de gaïac » en imprégnant du papier, lavé aux acides chlorhydrique et fluorhydrique, de teinture fraiche de résine de gaïac.

On sait, depuis longtemps, que si on plonge un tel papier dans l'atmosphère d'un flacon au fond duquel on a mis un peu d'eau et des morceaux de phosphore, ce papier ne tarde pas à se colorer en bleu.

L'air ozonisé déterminerait ce phénomène. Or, il paraît plus probable que c'est le papier lui-même qui détermine la coloration.

En effet, si dans l'air ozonisé, dit-on, par l'oxydation lente du phosphore, on plonge un fragment de porcelaine mouillé par un mélange d'eau et de teinture de gaïac, ou le même mélange maintenu par capillarité dans des tubes étroits, le bleuissement n'a jamais lieu.

D'autre part, l'observation démontre que ce « papier de gaïac » bleuit si on le met simplement dans l'atmosphère d'un flacon au fond duquel se trouve un peu d'essence de térébenthine (même fraîche), qui a été maintenue quelque temps à 100°.

La teinture de gaïac, employée comme réactif du phosphore, paraît donc absolument illusoire, et le rôle du papier est indubitable.

On emploie aussi le papier de gaïac imprégné d'un sel de cuivre, pour déceler l'acide cyanhydrique.

Or, ce même papier, additionné d'une très faible quantité d'un sel de cuivre, bleuit énergiquement au sein de l'atmosphère térébenthinée, sans qu'il y ait trace d'acide cyanhydrique.

Quel fondement faire sur un tel réactif dans les recherches toxicologiques!

Cette action oxydante du papier sans colle a été constatée souvent par les chimistes dans les filtrations de substances oxydables. Il joue vis-à-vis la teinture de gaïac, avec le concours du térébenthène, un rôle non douteux, qui peut engendrer des erreurs.

Un papier à filtrer, imprégné de teinture de gaïac, sur lequel on a versé une goutte d'essence de térébenthine, laisse apparaître rapidement une auréole bleue tout autour de la goutte.

Que devient l'emploi du papier de gaïac pour déceler le sang? Ce dernier ne donne en effet la réaction qu'en présence de l'essence de térébenthine, quoi qu'on en ait dit. Or, cet hydrocarbure seul en présence du papier, donne la réaction. Le papier de gaïac, réactif du sang, est le résultat d'une pure illusion.

Le rôle du papier n'est pas douteux, car nous rappelons que le térébenthène n'agit pas sur le mélange eau et teinture de gaïac, par agitation dans un tube.

Poursuivant cette étude de contrôle sur la teinture de gaïac employée comme réactif de certaines matières oxydantes, nous nous sommes demandé, avec d'autres chimistes, si l'ozone intervient dans le phénomène du bleuissement.

Nous avons fait à ce propos, l'expérience suivante :

Un courant d'air ozonisé, par décharge silencieuse, dans un mélange d'eau et de teinture de gaïac, n'agit que faiblement; on obtient lentement l'apparition d'un bleu pâle, peu stable, car il disparaît peu à peu, si on interrompt l'action de l'effluve électrique.

La présence, dans le mélange, de sang privé d'oxyhémoglobine, de petit-lait, de cuivre, n'augmente pas la réaction.

L'oxygène « convoyé » dans les réactions produites avec le térébenthène n'est donc pas à l'état d'ozone.

Nous avons montré le rôle du papier dans la recherche du phosphore, à l'aide du papier de gaïac. Là encore, il n'est pas exact de dire que la réaction a lieu sous l'influence de l'air ozonisé.

Kingzett a établi qu'il n'existe pas d'ozone dans l'essence de térébenthène aérée (1).

Pour M. Berthelot, l'oxygène actif existe dans le carbure, à l'état de combinaison oxygénée, peu stable, qui céderait aisément son oxygène apte à oxyder un grand nombre de corps que l'oxygène libre ne peut oxyder (2).

Quel est donc le rôle de nos « convoyeurs d'oxygène apte à oxyder ».

On peut admettre que ces corps enlèvent l'oxygène peu stable, fixé sur l'essence de térébenthine, qu'ils lui impriment une qualité oxydante spéciale, lui créent un état particulier, que ne possède pas d'ailleurs l'oxygène libre.

Ce qu'il y a de certain, c'est que les corps les plus banals, noir animal, papier à filtre, jouent ce rôle singulier, en même temps que certaines substances renfermées dans le sang, le lait, etc.

Certains corps, d'autre part, les ferments oxydants, (oyydases) bleuissent directement la teinture de gaïac, sans intervention de térébenthène; c'est cette action directe surtout qui a de l'importance et qui doit fixer plus spécialement l'attention.

Toutes les fois, au contraire, où l'intervention de l'essence de térébenthine sera nécessaire comme intermé-

<sup>(1)</sup> Journal of the chemic. soc., juin 1874, mars 1875.

<sup>(2)</sup> Annales de Phys. et de Chim. [3], t. LVIII, p. 426.

diaire pour le bleuissement de la teinture de gaïac, il ne faut se prononcer qu'avec la plus grande réserve, vu les circonstances multiples et fréquentes où le phénomène peut être constaté.

Méthode de dosage des nitrites dans les eaux; par M. Lucien Robin, chimiste au laboratoire municipal de Paris,

Ce procédé est basé sur ce fait, que lorsqu'on ajoute à une solution d'un azotite, de l'iodure de potassium pur, puis de l'acide acétique et qu'on abandonne pendant un certain temps, la quantité d'iode mise en liberté est toujours la même pour une quantité donnée d'acide nitreux; si l'on a soin de se placer toujours dans des conditions identiques. L'iode libre est dosé par une solution faible d'hyposulfite de soude.

Modus operandi. — Si l'eau n'était pas limpide, il faudrait la filtrer; si elle était colorée, on l'additionnerait successivement de sulfate d'alumine, puis de carbonate de soude, comme dans la méthode à la métaphénylène-diamine, ou on en mesure 100<sup>cc</sup> qui sont additionnés de 2<sup>cc</sup> d'acide acétique cristallisable et on en recueille 50<sup>cc</sup> à la distillation.

Enfin, dans le cas où l'eau contiendrait de l'hydrogène sulfuré, on en traiterait 125<sup>cc</sup> par un peu de sulfate d'argent, puis, après en avoir filtré 100<sup>cc</sup>, on distillerait comme il est dit plus haut.

Quoiqu'il en soit, on ajoute à 50<sup>cc</sup> de l'eau à examiner 2<sup>cc</sup> d'une solution d'iodure de potassium chimiquement pur à 20 p. 100, puis, après agitation, 2<sup>cc</sup> d'acide acétique cristallisable, on agite et on laisse en repos pendant une demi-heure exactement. Après avoir ajouté un peu d'empois d'amidon, on dose l'iode libre avec une solution d'hyposulfite de soude pur, préparée en étendant à un litre, 50<sup>cc</sup> de la solution décinormale (à 24<sup>gc</sup>,764 par litre). On cherche ensuite dans la table ci-dessous la quantité d'acide azoteux par litre, d'après la quantité d'hyposulfite employée.

Si la teinte devenait de suite janne brun, il faudrait

préalablement diluer l'eau à essayer. D'autre part, il faudra s'assurer que l'iodure employé est bien exempt d'iodate, en faisant une fois pour toutes un essai à blanc.

On reconnaît ainsi et on peut doser 0<sup>mgr</sup>,005 d'acide azoteux dans 50<sup>cc</sup>, soit 0<sup>mgr</sup>,1 par litre.

Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter ni tubes gradués, ni colorimètre, pas plus que de réactifs spéciaux comme cela est nécessaire avec les méthodes au réactif iodo-zincique amidonné, à la métaphénylène-diamine, ou au réactif acéto-phéniqué; ce dernier, du reste, ne peut être employé que si l'eau à examiner ne renferme pas de nitrates, ces derniers étant en partie décomposés en présence des nitrites et c'est uné condition des plus rares. Sa sensibilité est très grande et supérieure à celle de la métaphénylène-diamine. Sur un très grand nombre d'essais que j'ai faits, la différence la plus grande avec les chiffres types a été de 3/10<sup>es</sup> de milligrammes par litre et cela sur les eaux les plus diverses.

Table donnant en milligrammes par litre la quantité d'acide nitreux contenue dans un litre, d'après le nombre de centimètres cubes de liqueur d'hyposulfite de soude employés, la prise d'essai étant de 50 centimètres cubes.

| Cent. cubes                                      | Acide nitreux  | Cent. cubes  | Acide nitreux  | Cent. cubes  | Acide nitreux  | Cent. cubes  | Acide nitreux  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|
| d'hyposulfite                                    | par litre  | d'hyposulfite  | par litre  | d'hyposulfite  | par litre  | d'hyposulfite  | par litre  |
| cent. c. 0,4 0,9 1,4 2,1 2,7 3,5 4,3 4,9 5,9 6,6 | 0,1<br>0,2<br>0,3<br>0,4<br>0,5<br>0,6<br>0,7<br>0,8<br>0,9<br>1,0 | 7,3<br>8,0<br>8,8<br>9,6<br>10,5<br>11,1<br>11,6<br>11,9<br>12,2<br>12,7 | 1,1<br>1,2<br>1,3<br>1,4<br>1,5<br>1,6<br>1,7<br>1,8<br>1,9<br>2,0 | 13,3<br>13,7<br>14,2<br>14,4<br>14,9<br>15,2<br>15,5<br>15,8<br>16,0<br>16,3 | 2,1<br>2,2<br>2,3<br>2,4<br>2,5<br>2,6<br>2,7<br>2,8<br>2,9<br>3,0 | 16,4<br>16,5<br>16,6<br>16,8<br>17,0<br>17,3<br>17,4<br>17,5<br>47,6 | 3,1<br>3,2<br>3,3<br>3,4<br>3,5<br>3,6<br>3,7<br>3,8<br>3,9<br>4,0 |

Les chiffres de la table ont été établis en employant de l'eau distillée additionnée de doses croissantes de nitrite de soude et quatre dosage effectués pour chaque quantité; j'ai ensuite pris la moyenne.

Nota.—Si, pour une raison ou une autre, on ne pouvait effectuer le titrage à l'hyposulfite aussitôt la demi-heure écoulée, il serait nécessaire d'arrêter l'action décomposante de l'acide acétique sur les nitrites et par suite de la mise en liberté d'iode, en ajoutant 10<sup>ce</sup> d'une liqueur concentrée de carbonate de potasse pur.

## Sur la présence de l'émulsine dans les lichens; par M. H. Hérissey.

Dans leur travail sur la formation de l'essence d'amande amère, Liebig et Wöhler (1), après avoir étudié le mode de décomposition de l'amygdaline, mentionnent des recherches effectuées sur un grand nombre de sucs végétaux dans le but de déceler, chez ces derniers, une substance agissant sur l'amygdaline à la façon de l'émulsine des amandes. Comme leurs recherches étaient toutes négatives, ces savants en avaient conclu qu'il paraissait suivre de là que l'albumine des amandes seule peut décomposer l'amygdaline.

Depuis cette époque, cette conclusion a reçu plusieurs démentis et la présence de l'émulsine a été signalée, en particulier, dans un grand nombre de plantes de la famille des Rosacées.

En 1893, M. Bourquelot (2) a montré que l'Aspergillus niger produit un ferment analogue, sinon identique à l'émulsine elle-même. M. Gérard (3) a trouvé le même ferment dans le Penicillium glaucum. Enfin, en 1894,

<sup>(1)</sup> Ueber die Bildung des Bittermandelöls; Ann. d. Pharm., XXII, 1837, p. 17.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Biol., 1893, p. 651.

<sup>(3)</sup> Bull. Soc. Biol., 1893, p. 563.

M. Bourquelot a établi (1) que beaucoup de champignons, et en particulier ceux qui sont parasites des arbres ou vivent sur le bois secrètent un ferment capable d'hydroliser les glucosides et d'agir par conséquent comme l'émulsine.

Ces derniers faits m'ont inspiré l'idée de rechercher l'émulsine dans les lichens. On admet, en effet, que ces végétaux sont constitués par une association d'algues et de champignons. Il est naturel de penser que, par suite, ils doivent présenter, au point de vue physiologique, certaines ressemblances avec ces derniers.

En réalité, j'ai pu déceler la présence d'un ferment agissant sur l'amygdaline dans les espèces suivantes, faciles à se procurer, et qui sont les seules que j'ai étudiées jusqu'à présent:

Cladonia pyxidata Ach.
Evernia furfuracea Ach.
Parmelia caperata DC.
Peltigera canina Ach.
Pertusaria amara Nyl.

Physcia ciliaris DC.
Ramalina fastigiata Pers.
Ramalina fraxinea L.
Usnea barbata L.

La méthode suivie dans ces expériences a une importance capitale au point de vue des résultats trouvés et doit être décrite en quelques lignes. Le procédé employé généralement dans la recherche des ferments solubles, qui consiste à faire une macération aqueuse de la substance considérée et à essayer le pouvoir fermentaire de la macération obtenue, donne, dans le cas présent, des résultats nuls ou très défectueux : si, par exemple, l'on fait macérer dans de l'eau thymolée le lichen préalablement broyé avec du sable, le macéré filtré n'agit pas sur l'amygdaline ou met tout au moins un très long temps à agir. Il en est tout autrement si le lichen broyé est mis en contact direct avec la solution de glucoside; l'action est, dans ce cas, beaucoup plus nette et beaucoup plus rapide. Il semble donc que le ferment soit fixé sur le tissu du végétal et qu'il ne puisse se diffuser qu'avec

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Mycol. de France, X, 1894, p. 49.

difficulté dans le liquide ambiant. A ce point de vue, la macération faite à une température supérieure à la température ordinaire, à 35° par exemple, paraît favoriser dans une certaine mesure la diffusion du ferment. Quoiqu'il en soit, cette dernière reste toujours extrêmement faible.

D'une façon générale, j'ai opéré en mettant un poids déterminé du lichen broyé en contact avec une solution de 0gr, 20 d'amygdaline dans 20cc d'eau thymolée saturée: le poids du lichen a varié suivant les espèces de 0gr, 40 à 1gr, 20. J'abandonnais à l'étuve à 35° avec un tube témoin sans glucoside. La recherche de l'acide cyanhydrique était effectuée le lendemain et les jours suivants en distillant une petite portion de la liqueur additionnée d'eau et cherchant à provoquer dans le produit distillé la formation du bleu de Prusse. La recherche était le plus souvent terminée par un dosage du glucose formé, au moyen de la liqueur de Fehling. L'expérience ainsi conduite m'a donné des résultats positifs avec tous les lichens examinés. Le Ramalina fraxinea et le Ramalina fastigiata sont ceux qui paraissent avoir la plus faible activité.

Plusieurs des lichens examinés étaient frais ou desséchés depuis relativement peu de temps; d'autres échantillons étaient déjà anciens : le Ramalina fraxinea et l'Usnea barbata en particulier étaient en herbier depuis deux ans au moins; la deuxième espèce s'est cependant montrée très active.

Je me suis assuré sur quelques-uns des lichens examinés que le corps susceptible d'agir sur l'amygdaline était détruit, en milieu humide, à la température d'ébullition de l'eau et rentrait bien ainsi dans la catégorie des ferments solubles.

En outre, comme l'émulsine, ce ferment n'agit pas seulement sur l'amygdaline, mais aussi sur d'autres glucosides. Avec l'Evernia furfuracea par exemple, j'ai pu dédoubler la salicine et la coniférine. Le dédoublement était alors mis en évidence par la présence du sucre

réducteur en quantité supérieure à celle, du reste très faible, qui existe normalement dans les lichens (1).

# REVUE SPÉCIALE DES PUBLICATIONS DE MÉDECINE, PHARMACIE ET CHIMIE.

#### Médecine.

Prophylaxie de la tuberculose; par M. Grancher. — Nous avons résumé l'historique (2) de ce grave sujet et nous avons fait connaître les conclusions de cet important rapport.

M. Grancher, dans des chapitres successifs, étudie et précise les mesures à prendre dans les divers milieux — famille, armée, école, atelier. — Résumons aujourd'hui les dispositions à adopter au sein de la famille.

Au lieu de rester hypnotisé devant le péril, en pensant à l'hérédité et à l'incurabilité de la tuberculose, le médecin doit agir en prenant pour objectif la notion moderne de la curabilité fréquente par enkystement et transformation fibreuse. Mais il faut un diagnostic précoce et un traitement énergique et alors la guérison devient presque la règle: ce qui nécessite le consentement et le vouloir guérir du malade; et, on ne peut l'obtenir, que par un traitement sévère et prolongé, exigeant qu'on lui ait ouvert les yeux.

Pour le médecin, le devoir est strict quand les crachats contiennent des bacilles et les dispositions suivantes sont de rigueur : usage habituel du crachoir de poche et d'appartement, désinfection des crachoirs chaque soir par ébullition ou par un lavage antiseptique; propreté rigoureuse de la chambre du malade qui sera lavée et non balayée.

« Est-ce donc là quelque chose de si difficile à faire et à

<sup>(1)</sup> Travail fait au laboratoire de M. le professeur Bourquelot.

<sup>(2)</sup> Journ. de Pharm. et de Ch. [6], VII, 504, 15 mai 1898.

obtenir, dit M. Grancher! J'ai soigné déjà bien des tuberculeux dans toutes les positions sociales; eh bien! il m'a été presque toujours possible de dire à chacun d'eux ou toute la vérité ou assez de la vérité pour obtenir une complète obéissance...

« Il arrive fréquemment que le malade veut être éclairé et le dit franchement, mais le plus souvent, malades et familles ne sont ni si timorés ni si courageux, ils sont ignorants et maintenus dans l'ignorance voilà tout. En les éclairant prudamment et doucement, on rend un grand service à tout le monde. »

Pendant longtemps le signe de certitude, la présence du bacille dans les crachats fait défaut, dans les formes à début pleurétique et dans la forme pulmonaire. Il ne faut pas attendre cette élimination des bacilles, et même la submatité et les craquements pour reconnaître la tuberculose pulmonaire. A ces conditions, la thérapeutique sera vraiment efficace et la contagion supprimée. Dans toute cette phase qui précède la destruction et le ramollissement des tissus, il suffit de tenir les gens en éveil et de les prémunir contre les fautes qu'ils peuvent commettre.

On n'est pas encore assez éclairé pour employer le diagnostic de la tuberculine, pour recourir à l'emploi des sérums, pour se confier aux rayons Röntgen. Le médecin doit compter avant tout sur les moyens cliniques qui ont fait leurs preuves.

On n'aura rien fait tant qu'on n'aura pas modifié radicalement les habitudes traditionnelles de pessimisme et d'abandon dans le milieu familial, et on ne peut les attaquer que par le médecin. Une déclaration obligatoire n'est pas possible actuellement.

Quant à la désinfection de la maison, elle n'est utilisable pratiquement qu'après le décès ou l'évacuation des malades. On est arrivé aux meilleurs résultats dans les sanatoria : crachoir de poche réglementaire, défense de cracher sur le sol sous peine d'exclusion, balayage rigoureusement interdit, et remplacé partout par le

lavage à l'éponge, à la serviette ou à la serpillière humide.

Les statistiques de Brehmer, de Rompler, de Nahm sur la mortalité de la population des villages voisins, avant et après la création des Sanatoria, prouvent que ce voisinage est plutôt salutaire, car la mortalité par la tuberculose et la mortalité générale ont progressivement diminué. Il est loin d'en être de même dans les stations hivernales de la Méditerranée, à l'hôtel, à côté du théâtre du Casino, des lieux de plaisir.

Il est clair que le pharmacien n'a pas à sortir de son rôle ordinaire comme doit le faire le médecin, mais il conviendrait qu'il se préparât à cette nouvelle thérapeutique.

α J'ai demandé des crachoirs de poche, dit M. Vallin, dans une vingtaine de pharmacies les plus renommées et dans les quartiers centraux de Paris; on n'en connaissait, presque partout, pas même l'existence. Dans une seule pharmacie, on m'a dit qu'on en avait vu la description dans un prospectus, mais qu'on n'en avait pas fait venir parce que jamais les malades ni les médecins n'en demandaient. »

Stérilisation des instruments de chirurgie par le cyanure de mercure (1). — M. Maréchal a constaté que les instruments- en fer, en nickel et en acier ne subissaient aucune altération, lorsqu'ils étaient plongés dans une solution alcalinisée à 2 p. 100 par le borate de soude, le benzoate de soude, le carbonate de soude.

M. Denigès a remarqué que les mêmes solutions alcalines permettaient de conserver les instruments plongés dans du cyanure de mercure, il fait usage de la solution suivante:

<sup>(1)</sup> Floersheim, J. des Prat., nov. 1897.

D'après M. Denigès, le borate de soude est préférable; mais, peut-être, le bicarbonate de soude pourrait lui être avantageusement substitué, car on lui a reconnu des propriétés antiseptiques.

Enfin, le cyanure de mercure n'étant pas plus toxique que le sublimé, étant tout aussi antiseptique que lui et sans causticité, les chirurgiens pourraient peut-être se servir utilement de cette solution cyanurée, dans les applications du sublimé.

#### Pharmacie.

Sur la proportion de sucre contenue dans les fleurs de bouillon blanc; par M. A. Schneegans (1). — Les recherches de l'auteur avaient pour objet de contrôler des analyses déjà anciennes de Kebling, d'après lesquelles les fleurs de bouillon blanc renfermeraient 11 p. 100 de sucre.

Les fleurs furent d'abord desséchées à 100° et perdirent ainsi 10 p. 100 d'eau. Elles furent ensuite traitées, à plusieurs reprises, par l'eau bouillante. Après précipitation des matières albuminoïdes par l'acétate de plomb et élimination du plomb en excès par le carbonate de soude, on fit le dosage du sucre à l'aide de la liqueur de Fehling. Schneegans a trouvé, en moyenne, 10,4 p. 100 de sucre réducteur.

Les fleurs de bouillon blanc renferment en outre de petites quantités de sucre de canne.

Si on les épuise par l'éther, on obtient 1,5 p. 100 d'un extrait constitué par de la graisse, un peu d'acides gras libres et des traces d'une huile essentielle.

Dans les semences, se trouve, à l'état de traces, une substance basique précipitant avec les réactifs ordinaires des alcaloïdes. L'étude de cette substance reste à faire.

Em. B.

<sup>(1)</sup> Journ. d. Pharm. v. Els. Lothr., p. 17, 1898; d'après Ap. Zeitung, p. 77, 1898.

Sur de nouvelles moisissures donnant de l'acide citrique; par M. C. Wehmer (1). — Wehmer a publié, comme on sait, dès 1893, d'intéressantes observations sur deux moisissures (Citromyces) qui, se développant dans des milieux sucrés, produisent de l'acide citrique. Dans un travail récent, il en signale deux autres qui possèdent la même propriété. L'une est une espèce nouvelle qu'il nomme Penicillium luteum; l'autre serait le Mucor piriformis d'Alfred Fischer.

La première a été trouvée sur des glands moisis récoltés dans les bois. Cultivée dans des solutions contenant de 10 à 15 p. 100 de sucre, elle donne une quantité d'acide citrique qui ne dépasse pas 2 à 3 p. 100, par cette raison que la moisissure consomme l'acide libre. Celui-ci est facile à déceler même en petite quantité, car son sel de chaux présente des caractères microscopiques très nets; il cristallise en aiguilles groupées à la façon des raphides. L'auteur pense même que les raphides que l'on rencontre dans les tissus végétaux, et qu'on considère généralement comme de l'oxalate de chaux, peuvent être du citrate de chaux.

Le Penicillium luteum est encore intéressant en ce sens qu'il donne naissance à trois matières colorantes; une verte dans les conidies, une jaune citron sous forme de granulations résineuses dans les hyphes, et une matière rouge sang qui colore le liquide de culture.

La seconde moisissure, le *Mucor piriformis*, qui produit plus d'acide, se rencontre fréquemment sur les taches de pourriture des fruits trop mûrs. Lorsqu'on la cultive sur du riz cuit, on constate qu'il se forme, outre l'acide, un produit à odeur éthérée.

La production d'acides par les moisissures n'est pas très répandue. Jusqu'ici, on n'a signalé que les acides citrique et oxalique. La production des acides malique et tartrique, acides que l'on rencontre cependant dans le

<sup>(1)</sup> Chem. Zeitung, 1897, p. 1022; d'après Pharm. Centralhalle, XXXIX, p. 67, 1898.

suc de beaucoup de plantes, n'a pas encore été observée. Em. B.

Sur la préparation de l'eau chloroformée; par M. M. Mansier (1). — L'eau chloroformée est, depuis quelques années, journellement prescrite, mais une formule officielle, qui permette de la préparer d'une façon uniforme, manque encore. Plusieurs praticiens s'en sont déjà préoccupés, et les avis sont partagés.

Les uns (M. P. Vigier), la veulent saturée; les autres (M. Yvon), la veulent titrée à 1/150°. Enfin, Dorvault et M. Serée la préfèrent à 1/200°.

L'auteur a d'abord étudié la solubilité du chloroforme dans l'eau, et il s'est assuré qu'elle varie en raison inverse de la température, le maximum de solubilité étant vers 0°.

Pour se rendre compte de la teneur exacte en chloroforme des solutions employées, il a cherché un réactif
quantitatif. L'addition des acides minéraux ou organiques augmente d'une façon appréciable la solubilité
du chloroforme dans l'eau; la potasse ou la soude, par
contre, devaient la diminuer. Il a trouvé dans le carbonate
de potasse la sensibilité désirée; la solution de ce sel
dans son poids d'eau distillée permet de comparer entre
eux des liquides, même très dilués, par la simple observation de la teinte lactescente, indice de la sursaturation
du nouveau milieu obtenu.

A 12°, pour arriver à la teinte déterminée par la précipitation du chloroforme en très fines goutelettes:

2º d'eau chloroformée saturée ont exigé 1/10 de cent. cube de réactif potassique.

| _ | <br>à 0 <sup>or</sup> ,80 p. 100 <sup>or</sup> | — | <b>2/10</b> |           |   |
|---|--|---|-------------|-----------|---|
| _ | <br>0 <sup>gr</sup> ,70 —                      |   | 3/10        | <b></b> · |   |
|   | <br>0sr,60 —                                   |   | 5/10        |           |   |
|   | <br>0°,50                                      |   | 6/10        |           |   |
| _ | <br>0èr,40                                     |   | 9/10        |           | - |
| _ | <br>0gr,30 —                                   | _ | 100         |           |   |
|   |  |   |             |           |   |

<sup>(1)</sup> Communication faite à la Société de Gannat dans la séance du 5 avril.

Journ. de Pharm. et de Chim., 6° sèrie, t. VII. (15 juin 1898.)

38

Dans tous ces essais, le mélange de l'eau et du réactif a été fait avec un grand soin, pour ne pas déterminer la volatilisation d'une partie du chloroforme.

L'eau chloroformée, quel que soit son titre, est extrêmement instable. Ainsi, une solution à 05°,80 de chloroforme pour 1.000°, placée dans un flacon bouché, aux deux tiers plein, à la température de 12° à 14°, n'en renfermait plus, quinze jours après, que 05°,40 (sans que le flacon ait été agité). Une solution de 05°,80, placée dans un flacon trois fois plus grand que ne le demandait son volume, ne titrait que 05°,60 après quelques violentes secousses.

Une eau chloroformée, saturée à une température quelconque, cesse de l'être (quoique étant en contact avec un excès de chloroforme), si l'on vient à déboucher le flacon pendant quelques instants. Il est indispensable d'agiter de nouveau pour rétablir la saturation.

On peut obtenir facilement une eau saturée, par une agitation rapide de quelques minutes, sans être obligé de la prolonger pendant plusieurs jours, comme on l'a proposé.

La quantité de vapeur de chloroforme nécessaire pour saturer l'air étant connue, il est facile de donner à l'eau chloroformée un titre exact. La dissolution peut commodément s'effectuer dans un flacon plein aux 9/10. L'emploi de la chaleur doit être évité; il semble, en effet, lorsqu'on opère à une température un peu inférieure au point d'ébullition du chloroforme, de 40° à 60° par exemple, que la dissolution se trouve rapidement faite, mais on ne tarde pas, si on maintient le flacon bouché jusqu'à complet refroidissement, à s'apercevoir qu'il n'en est rien. A la température ordinaire, l'eau dissout une proportion de chloroforme, sensiblement égale à celle que l'air exige pour être saturé de sa vapeur. A une température plus élevée, il n'en est plus de même, la solubilité du chloroforme décroît légèrement, alors que, au contraire, l'air exige, pour être saturé, une proportion de chloroforme double et même triple; il s'en suit que la presque totalité

du chloroforme vaporisé se mélange à l'air chaud pour se condenser avec le refroidissement à la surface de l'eau, en globules allongés qui ne tardent pas à gagner le fond du flacon.

M. Mansier estime que, pour avoir un produit toujours semblable à lui-même, dans toutes les Pharmacies, et sur lequel les médecins puissent compter, sans avoir à tenir compte de la température, on doit laisser de côté la solution saturée qui, dans la pratique, ne le sera certainement pas toujours, et dans tous les cas aura un titre plus élevé en hiver qu'en été, et qu'on doit donner la préférence à la solution à 05°,50 pour 100 grammes.

Le modus faciendi pourrait être :

| Chloroforme   |  |   |   |  |  |  |  |   |   | 4ª,60 |
|---------------|--|---|---|--|--|--|--|---|---|-------|
| Eau distillée |  | _ | _ |  |  |  |  | _ | _ | 900=  |

Placez, dans un flacon d'un litre, l'eau, puis le chloroforme (qui aura été pesé dans un flacon de petite capacité) et agitez jusqu'à disparition complète des globules.

10 centigrammes de chloroforme étant attribués à la saturation de l'air du flacon, cette solution renferme sensiblement 0s,50 de chloroforme pour 100 grammes.

L'eau chloroformée sera conservée dans des flacons complètement pleins et dont les dimensions varieront avec le débit présumé.

Analyse complète d'une salive dans un cas de sialorrhée; par M. G. Denigès (1). — M. E. Gérard, de Toulouse, a publié récemment (2) les résultats qu'il a obtenus dans l'examen chimique de la salive, dans un cas de sialorrhée chez un épileptique.

Ainsi que le fait remarquer ce chimiste, les travaux publiés jusqu'ici, concernant l'analyse de la salive dans certains cas pathologiques, sont assez peu nombreux pour qu'il y ait intérêt à recueillir sur ce point de nouvelles

<sup>(1)</sup> Bullet. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; mars 1898.

<sup>(2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim., 1er janvier 1893.

observations en les dirigeant dans un sens à peu près identique pour fournir des données utiles.

Ayant eu, ces jours derniers, l'occasion d'examiner une salive émise abondamment par un épileptique dans une période de crise, il en a fait l'analyse dont les résultats sont très rapprochés de ceux de M. Gérard.

Dans le tableau suivant, il met en regard les chiffres de M. Gérard et les siens :

| Nature<br>des déterminations.  | Analyse<br>personnelle. | Analyse<br>de M. E. Gérard. |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Densité à + 15°                | 1,003                   | 1,003                       |
| Extrait sec                    | 6#r 65                  | 7° 85                       |
| Sels fixes                     | 4 85                    | 4 80                        |
| Chlorures (en ClNa)            | 3 10                    | Non dosés.                  |
| Carbonates (en CO3 Na2)        | 1 32                    | 0 318                       |
| Phosphates (en PO'Na'H)        | 0 34                    | Non dosés.                  |
| Sulfocyanates (en CSAzK)       | 0 074                   | Non dosés.                  |
| Matières organiques            | 1 80                    | 3 05                        |
| Substances précipitables par   |                         |                             |
| l'alcool                       | 1 60                    | 2 30                        |
| Pouvoir saccharifiant (en mal- |                         |                             |
| tose)                          | 0 57                    | 0 60                        |

Essai du sirop de framboises; par M. Riegel (1). — La couleur du sirop dilué de 3 à 4 volumes ne doit pas être modifiée par addition d'une solution d'iode; ce réactif décolore le suc de myrtilles. En agitant 10<sup>ce</sup> de sirop dilué de son volume d'eau avec une pincée de magnésie calcinée, on obtient un précipité gris clair, et le liquide filtré, coloré en vert, rougit par SO<sup>c</sup>H<sup>2</sup> dilué. Ce liquide se colore en brun par addition de chlorure ferrique, tandis qu'une coloration violette indique la présence d'acide salicylique. L'acide benzoïque employé comme conservateur produit un trouble ou même un précipité de teinte isabelle. Le précipité est bleu grisâtre, si le suc de framboises contient du suc de cerises. Un brin de laine, chauffé dans une capsule de porcelaine avec 10<sup>ce</sup> de

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. de Liège, mai 1897, p. 151; d'après Pharm. Zeit., 1897, p. 247.

suc dilué de 2 à 3 volumes et acidifié par l'aci le tartrique, ne doit pas être coloré après plusieurs lavages à l'eau; les colorants dérivés de l'aniline se fixent, au contraire, sur la laine et ne peuvent être enlevés par lavage.

L'auteur propose les méthodes suivantes pour la recherche du sirop de fécule et de l'alcool :

En présence du sirop de fécule, il se forme un précipité par addition de nitrate de baryte, tandis que le sirop de framboises dilué ne donne qu'une faible opalescence. On recherche le sirop de fécule par le dosage du sucre réducteur avant et après inversion. On polarise après inversion et après fermentation pour voir si le liquide est dextrogyre. Pour faire fermenter, on ajoute à 100cc de sirop dilué (1:5) 10cc HCl dilué; on chauffe une heure au bain-marie; on neutralise exactement, et on ajoute un peu de levure pressée et exempte d'amidon. Quand la fermentation a cessé, on ajoute 1/10 de volume d'acétate basique de plomb et 2/10 de carbonate de soude; on agite; on clarifie avec le talc, et on polarise. Si le liquide est dextrogyre, c'est que le sirop renfermait du sirop de fécule.

On constate la présence de l'alcool par distillation; on ajoute à une partie du liquide distillé quelques gouttes de solution d'iode, puis une quantité de soude caustique diluée telle que le liquide reste coloré en jaune. En présence de l'alcool, il se forme un notable dépôt d'iodoforme; on détermine alors le poids spécifique du distillat. L'addition d'essence de fruits est décelée par l'odeur du liquide distillé.

D'après l'auteur, la recherche des matières colorantes dans le sirop de framboises par l'alcool amylique ne donne pas de résultats concluants, car on trouve dans le commerce des colorants « framboise » qui ne sont pas enlevés par l'alcool amylique.

Pigments hépatiques chez les Vertébrés; par MM. A. Dastre et N. Floresco (1). — La teinte fauve que présente

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1221, 25 avril 1898.

A STATE OF THE PARTY OF THE PAR

le foie débarrasse du sang par une injection de solution physiologique de sel (Na Cl 7 à 9 p. 100) est due à deux sortes de ferments; les uns aqueux, un autre soluble dans le choroforme.

On peut s'assurer, en comparant les résultats de la digestion papaïnique, de la digestion gastrique et de la macération alcaline du tissu du foie, que le pigment aqueux est un mélange de deux parties : une partie principale, constituée par un composé ferrugineux nouveau que les auteurs appellent ferrine, et une partie accessoire formée de nucléo-albuminoïdes ferrugineux connus.

Ces pigments sont solubles dans l'eau légèrement alcalinisée par le carbonate de soude, et dans la liqueur neutre de la digestion papaïnique. Ils sont insolubles dans l'alcool et le chloroforme. Leur couleur varie dans la gamme du jaune au rouge, suivant la concentration. Ils sont retenus par le charbon animal sur lequel on les filtre.

Ils contiennent à peu près tout le fer du foie.

La ferrine s'obtient intégralement par la digestion papaïnique du foie frais. C'est un composé organo-métallique très voisin de la ferratine de Marfori et Schmiedeberg, mais s'en distinguant en ce que le fer y est moins dissimulé que dans celle-ci. Les réactions avec le ferrocyanure de potassium et le sulfhydrate d'ammoniaque sont plus rapides à s'y produire. La ferrine est une combinaison encore plus voisine que la ferratine de la forme saline ou minérale du fer; elle contient de l'hydrate ferrique combiné à un albuminoïde ayant les caractères des protéoses. Elle est plus facilement soluble dans les acides que la ferratine; elle s'en distingue encore en ce qu'elle décompose instantanément l'eau oxygénée et en ce que, lorsqu'elle a été préalablement chauffée à l'ébullition, elle possède sur le sang un pouvoir anticoagulant remarquable.

Examiné au spectroscope, le pigment aqueux ferrugineux donne un spectre continu, sans bandes d'absorption, qui s'éteint seulement aux deux extrémités rouge et violette. Ses trois traits distinctifs sont, en résumé: la solubilite, la richesse en fer, le spectre continu.

Le second pigment est soluble dans le chloroforme, moins soluble dans l'alcool; il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Intermédiaire, par ses caractères, aux lipochromes et aux pigments biliaires, les auteurs le nomment choléchrome. Sa couleur est jaune rouge; son spectre d'absorption est de même sans bandes. Son peu de solubilité dans l'éther le rapproche des pigments biliaires. Les procédés d'oxydation et de déshydratation le poussent au rouge et non-point vers le bleu ou le vert; les procédés de réduction le ramènent à l'état initial.

Les deux catégories de pigments, très différentes à tous égards, qui donnent au foie des Vertébrés sa teinte n'ont donc en commun que le caractère de la couleur (gamme jaune rouge dans les deux cas) et l'analogie des spectres d'absorption, sans bandes et présentant seule-deux plages sombres vers les deux extrémités, particulièrement vers le rouge.

#### Chimie.

Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode des densités limites; par M. Daniel Berthelot (1).

— Les calculs de l'auteur conduisent à cette conclusion, que l'hypothèse d'Avogadro, d'après laquelle: volumes égaux de tous les gaz renferment même nombre de molècules, est une loi limite qui se vérific exactement pour de très faibles pressions. Par suite, les poids moléculaires des gaz sont proportionnels à leurs densités limites. Ces densités limites s'obtiennent en multipliant les densités normales (c'est-à-dire prises à 0° et sous la pression atmosphérique) par le facteur 1—s qui représente l'écart de la compressibilité du gaz par rapport à celle d'un gaz parfait entre 0°tm et 1°tm (2).

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1501, 23 mai 1898.

<sup>(2)</sup> Dans le cas où la compressibilité du gaz n'a pas été étudiée expérimentalement, il suffit de connaître ses constantes critiques pour calculer 1—c d'une manière approchée, comme il a été montré pour l'argon.

On obtient ainsi les poids atomiques :

0. H. C. Az S. Cl. Ar. 16 1,0074 12,005 14,005 32,046 35,479 39,882

Cette méthode purement physique pour la détermination des poids atomiques rivalise de précision avec les méthodes chimiques dans les cas où celles-ci sont directes (synthèse d'un composé oxygéné tel que H³O, CO², P³O³, etc.). Elle l'emporte sur elles dans les cas (Cl, S, Az, etc.) où elles sont indirectes.

Action de l'acide nitrique sur l'aluminium; par M. T.-E. STILLMAN (1). — L'aluminium est attaqué assez facilement par l'acide azotique à condition que le métal soit pris en lames très minces. Les résultats obtenus dans ces conditions avec de l'aluminium titrant 99, 6 p. 100 et 100 fois son poids d'acide ont été:

| Température. | Densité<br>de l'acide. | Durée<br>de l'attaque. | Proportion<br>d'Al. dissous |
|--------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>20°</b>   | 1.15                   | 7 jours                | 94.2                        |
| 20           | 1.35                   | 7                      | 89.0                        |
| 20           | 1.46                   | 7 —                    | 12.0                        |
| 100          | 1.45                   | 20 minutes             | 100.0                       |
| 100          | 1.35                   | 30 —                   | 100.0                       |
| 100          | 1.46                   | 2 heures               | 100.0                       |

Le métal en feuilles épaisses est lentement attaqué à chaud et ne l'est pour ainsi dire pas à froid.

MM. Lunge et Schmidt ont indiqué déjà l'action de l'acide azotique sur l'aluminium.

Sur l'iodure de glucinium; par M. P. LEBEAU (2). — Pour préparer facilement cet iodure, on dispose un tube de verre de Bohême de 20<sup>mm</sup> ou 22<sup>mm</sup> de diamètre sur une petite grille à analyse. Ce tube doit avoir une longueur égale à deux fois celle de la grille. Le carbure de glucinium pulvérisé (5<sup>gr</sup> à 6<sup>gr</sup>) est placé dans une nacelle de porcelaine ou dans le tube même. On fait passer un cou-

<sup>(1)</sup> Am. chem. Soc., t. XIX.

<sup>(2)</sup> Ac. d. Sc., t. CXXVI, 1272, 2 mai 1898.

rant de gaz iodhydrique, puis l'on chauffe au rouge cerise. L'attaque du carbure se produit d'une façon régulière, l'iodure distille et se condense dans la partie froide du tube en un feutrage de cristaux.

Lorsque le carbure est bien pur, on obtient de suite un iodure parfaitement blanc que l'on recueille dans un récipient rempli de gaz carbonique sec. S'il est coloré en jaune par une petite quantité d'iodure de fer, il suffit de le sublimer dans un courant d'acide carbonique sec: l'iodure de fer est entraîné dès le début et l'iodure de glucinium se sublime ensuite en très beaux cristaux.

Ce corps répond à la formule GlI<sup>2</sup> ou Gl<sup>2</sup>I<sup>6</sup> suivant que l'on prend pour poids atomique du glucinium le nombre 9,08 ou bien 13,8.

L'iodure de glucinium se présente en cristaux incolores très altérables à l'air humide. Sa densité à 15° est voisine de 4,20. Il fond vers 510° et se sublime déjà notablement avant de fondre. Sa température d'ébullition est comprise entre 585° et 595°.

L'eau réagit violemment sur l'iodure de glucinium en donnant un iodure hydraté soluble. Cette propriété rend le maniement de ce corps un peu délicat, la moindre trace d'eau le décomposant partiellement. Fondu, il est beaucoup moins altérable.

Il distille dans un courant d'hydrogène sec sans altération. Le chlore et le brome le décomposent en donnant les composés correspondants avec mise en liberté d'iode. Le fluor l'attaque en produisant des fluorures d'iode et de glucinium.

Chauffé dans l'oxygène, l'iodure de glucinium prend feu au-dessous du rouge. Sa vapeur brûle au contact de l'air. Le soufre le transforme en sulfure fixe au rouge vif et décomposable par l'eau.

Le sodium réduit l'iodure de glucinium vers + 350°; le potassium et le lithium réagissent aussi avec incandescence vers la même température. Il se forme des iodures alcalins et du glucinium. Le magnésium donne vers 450° de l'iodure de magnésium et du glucinium. L'aluminium,

l'argent, le cuivre et le mercure sont sans action au-dessous de la température de ramollissement du verre.

Le gaz ammoniac est absorbé à froid très rapidement et donne une poudre blanche beaucoup moins altérable que l'iodure et répondant d'après les analyses à la formule 2 Gl I<sup>a</sup>. 3 Az H<sup>a</sup>. En chauffant légèrement il se produit une nouvelle absorption d'ammoniac et la substance fond en un liquide incolore cristallisant par refroidissement. Un contact prolongé donne également naissance à un corps plus riche en ammoniac.

L'iodure de glucinium réagit sur un grand nombre de composés organiques.

Sur les sulfoantimonites alcalins; par M. Pouger (1).—Sulfoantimonites de sodium.—Sel normal: SbS³Na³.—Le sulfure d'antimoine se dissout dans le sulfure de sodium. Une liqueur, renfermant Sb²S³+3 Na²S, évaporée dans le vide sec à la température ambiante, s'oxyde partiellement et donne une matière noire amorphe et deux espèces de cristaux incolores, parmi lesquels se trouve le sulfoantimonite normal SbS³Na³.

On l'obtiendra pur en effectuant la dissolution du sulfure ainsi que la concentration et la filtration de la liqueur dans une atmosphère d'hydrogène. Par refroidissement, il se forme des aiguilles cristallines, agissant fortement sur la lumière polarisée. L'analyse conduit à la formule SbS<sup>3</sup>Na<sup>3</sup>+9 H<sup>2</sup>O.

Chausses dans un courant d'hydrogène, ces cristaux ne se déshydratent complètement qu'à une température supérieure à 150°; ils donnent ainsi une poudre rouge. Sous pression réduite, en présence d'acide sulfurique, la déshydratation n'est que partielle et en même temps il y a fixation d'oxygène.

Ce corps, en effet, est très facilement oxydable. Sa dissolution jaune se transforme très rapidement à l'air en sulfoantimoniate qui cristallise en tétraèdres très caracté-

<sup>(1)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1144, 18 avril 1898.

ristiques. Il suffit de quelques heures pour que la transformation soit complète dans une liqueur un peu concentrée. Si l'on concentre la solution, soit dans le vide, soit à chaud, il se produit, en même temps que le sulfoantimoniate, une substance noire de composition

$$Sb^{4}S^{9}Na^{6} = 2 Sb^{2}S^{9} + 3 Na^{2}S.$$

Métasulfoantimonite de sodium. — Le pyrosulfoantimonite de potassium s'obtient en évaporant, à froid, une solution de sulfure de potassium saturée de sulfure d'antimoine.

En opérant de même avec le sulfure de sodium, on ne peut éviter, pendant l'évaporation à froid dans le vide, l'oxydation de la liqueur, et on obtient uniquement des cristaux tétraédriques de sulfoantimoniate, sans trace de pyrosulfoantimonite.

Concentrées à chaud, ces dissolutions se comportent comme celles de potassium : il y a dédoublement en orthosulfoantimonite, qui reste dans la liqueur, et en métasulfoantimonite SbS²Na, qui se précipite sous forme d'une poudre noire.

Les dissolutions étendues, évaporées dans le vide, laissent déposer de petits cristaux rouges, en même temps que des cristaux tétraédriques, dont on les sépare facilement par lixiviation. Ces cristaux constituent un sulfoantimonite plus condensé Sb\*S'Na² + 2 H²O, analogue à celui qu'avait obtenu M. Ditte, dans des conditions identiques avec le sulfure de potassium

$$Sb^{4}S^{7}K^{2} + 3H^{2}O.$$

Sulfoantimonites d'ammonium. — L'action du sulfure d'ammonium est différente de celle des sulfures de sodium et de potassium.

Lorsqu'on traite à froid le sulfure d'antimoine par une dissolution concentrée de sulfure d'ammonium, en proportion telle que la composition du mélange soit

$$Sb^2S^3 + 3[AzH^4]^2S$$
,

la dissolution n'est que partielle; le résidu se transforme rapidement en une masse volumineuse de petits cristaux jaune verdâtre.

La dissolution qui surnage ces cristaux contient du sulfoantimonite normal : SbS³(AzH¹)³; il précipite par addition d'alcool en une poudre blanche cristalline. soluble dans l'eau, s'altérant facilement en dégageant du sulfure d'ammonium.

Les cristaux jaunes constituent le métasulfoantimonite, Sb S²Az H³, insoluble. On ne peut le dessécher sans qu'il s'altère : il se transforme, soit à l'air libre, soit par l'action de la chaleur, soit encore par un excès d'eau, en petits cristaux rouges de formule Sb⁴S¹[Az H³]². Ces derniers sont stables; ils se formeront seuls si, au lieu d'opérer la dissolution du sulfure d'antimoine à froid, on l'effectue à chaud, ou bien si l'on se sert d'une dissolution étendue de sulfure d'ammonium (moins de 0<sup>mol</sup>,15 par litre).

Analyse des eaux de Châtel-Guyon; par M. Magnier de La Source.

#### COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE LE L'EAU DE CHATEL-GUYON.

(Analyse pour un litre d'eau minérale).

|        | / Acide carbonique | 21,918               |
|--------|--------------------|----------------------|
| ACIDES | Chlore             | 2°, 1593             |
|        | Acide sulfurique   | 0°,3516              |
|        | Acide phosphorique | Traces.              |
|        | Acide borique      | Traces.              |
|        | Acide arsénique    | Traces.              |
|        | Silice             | Ogr,1108             |
| ,      | / Sodium           | 0rr,9035             |
|        | Magnésium          | 0,3950               |
| H      | Galcium            | Or ,6845             |
| KETAUX | Potassium          | Orr,0990             |
|        | Lithium            | 0°,00 <del>2</del> 0 |
| -      | Fer                | 0°',0128             |
|        | Aluminium          | Traces.              |

#### GROUPEMENT HYPOTHÉTIQUE DE L'EAU DE CHATEL-GUYON

### (Analyse pour un litre d'eau minérale).

| Gaz acide carbonique libre | 1 <sup>gr</sup> , 1120 |
|----------------------------|------------------------|
| Chlorure de magnésium      | 1ªr,5630               |
| Chlorure de sodium         | 197,6330               |
| Bicarbonate de calcium     | 2gr,1769               |
| Bicarbonate de sodium      | Ogr, 9550              |
| Bicarbonate de fer         | 0°,0685                |
| Bicarbonate de lithium     | Orr,0194               |
| Bicarbonate de potassium   | Ogr. 2538              |
| Sulfate de chaux           | 0er,4990               |
| Silice                     | 0°,1108                |
| Arsenic                    | Traces.                |
| Acide phosphorique         | Traces.                |
| Acide borique              | Traces.                |
|                            |                        |
| Alumine                    | Traces.                |
| TOTAL                      | 8gr,3014               |
| IUTAL                      | 3014 نوم               |

Les alcaloïdes, les leucomaines et les ptomaines (Étude historique et chimico-légale); par M. Louis HUART, pharmacien (1).

PARALLÈLE ENTRE LES PTOMAÏNES ET LES PRINCIPAUX ALCALOÏDES VÉGÉTAUX (Extrait) (suite).

Strychnine. — Plusieurs ptomaïnes donnent des réactions assez semblables à celles de la strychnine. On a vu des experts se tromper et conclure à la présence de la strychnine, alors qu'ils n'avaient, en réalité, retiré qu'une ptomaïne.

La strychnine présente des réactions de coloration, et des phénomènes physiologiques : l'ensemble de ces caractères est tellement spécifique, qu'il rend toute confusion impossible.

Parmi les bases cadavériques assimilées à la strychnine, les unes donnent une coloration violacée avec le bichromate de potasse; d'autres ont une action tétanisante. Mais jamais la même ptomaıne n'a présenté simultanément les

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [6], VII, 428. Annal. de pharm. de Louvain.

deux phénomènes; jamais non plus, une ptomaine purifiée n'a fourni la réaction chromatique avec la même netteté, la même rapidité que la strychnine.

Cette base possède encore les réactions suivantes:

1) Oxyde de cérium : coloration violette.

2) Réactif de Mandelin (sulfovanadate) : coloration violette intense, devenant rouge par addition d'eau et de potasse.

Tout récemment, M. Bruylants a trouvé une nouvelle réaction caractéristique (encore inédite), destinée à devenir classique. L'acide iodique, employé dans certaines conditions, forme la base de ce réactif, qui donne avec la strychnine une coloration lilas persistante.

La strychnine se trouve dans les seuls résidus alcalins du pétrole ou de la benzine. De plus, il est aujourd'hui bien établi que ce toxique se localise dans le foie exclusivement.

Dans toute analyse chimico-légale, l'essai chimique doit toujours être accompagné de l'expérimentation physiologique, lorsque l'alcaloïde identifié possède une action spécifique constante sur l'organisme. — La conclusion ne peut être affirmative, que si les deux épreuves sont concordantes. Si l'une des deux fait défaut, l'expert doit s'abstenir.

Si donc la substance extraite des viscères est de la strychnine, elle donnera, après purification, la coloration violette, tant avec le bichromate qu'avec l'oxyde de cérium, et de plus, elle provoquera des contractions tétanisantes bien marquées.

Les tracés myographiques seront notés et conservés (comme pièce à conviction) au moyen des appareils enregistreurs de M. Marey.

Brucine. — La brucine se retrouve dans le résidu de la solution alcaline de benzine.

Elle se colore en rouge intense sous l'action de l'acide azotique.

Un grand nombre de ptomaines donnent avec le même acide nitrique, une coloration jaune ou orangée; mais cette teinte ne peut être comparée avec la vivacité, l'éclat de la coloration rouge fournie par la brucine.

L'expérimentation physiologique devra corroborer l'essai chimique. Les contractions tétaniques n'ont pas, il est vrai, la violence observée avec la strychnine; mais elles ont cependant, unies à l'essai chimique, une valeur caractéristique réelle.

Morphine. — Selmi a appris à ne pas la confondre avec les ptomaines.

Réaction de Huseman. — Elle est caractéristique, mais nécessite une quantité suffisante de substance. C'est une erreur de croire que l'action prolongée de la chaleur soit nécessaire. Au contraire les résultats sont faussés, 2 à minutes de chauffe suffisent.

Perchlorure de fer. — Les ptomaïnes n'ont jamais donné de coloration bleue avec ce produit qui constitue un réactif caractéristique; mais il doit être neutre et de densité déterminée; de plus une morphine très pure est nécessaire.

Réactif de Schneider-Arnold (morphine et sucre). — Les ptomaïnes n'agissent pas.

Sulfosélénite d'ammoniaque. — Ce réactif n'a aucune valeur, au point de vue de l'identification, mais lorsque la réaction obtenue concorde avec les autres, son importance est réelle.

Atropine. — L'atropine est isolee par la solution alcaline de benzine.

Zuelzer et Sonnenschein ont découvert dans les muscles putréfiés, une base analogue à l'atropine et qu'ils dénommèrent ptomatropine.

On éliminera la ptomatropine à l'aide des dissolvants : cette substance est isolée par l'éther et l'alcool amylique, tandis que l'atropine reste dans la solution alcaline de benzine.

Seulement, il y a des complications d'un autre ordre. Il faut tenir compte de ce fait, qu'avec les alcalis, les acides, ou encore avec les agents de la putréfaction, l'atropine peut être transformée en tropine et acide tropique.

D'un autre côté, il est incontestable que par évaporation, on peut perdre une partie de la substance qui se volatilise.

La recherche de l'atropine dans les cadavres, présente donc des difficultés très sérieuses.

La réaction physiologique est le phénomène le plus sensible et le plus important. Même avec une goutte d'une solution d'atropine à 1/130.000, la pupille se dilate d'une façon marquée.

Aconitine - Il n'existe aucune réaction colorée.

La moindre trace d'aconitine produit des fourmillements dans la face. L'absorption d'une dose assez élevée, sans cependant être toxique, provoque après quelques heures une paralysie qui peut persister pendant plusieurs jours.

Même à la dose de 1/10 de milligr., l'aconitine cristallisée peut parfois produire des effets redoutables. Quelques milligrammes suffisent pour amener la mort.

Une autre constatation importante, c'est que l'aconitine ne se localise dans aucun organe, mais se diffuse dans toutes les parties du corps.

La recherche de l'aconitine est à peu près impossible. On n'aura quelque vague espoir de la retrouver, que si les symptomes physiologiques ont pu être constatés avant la mort. Cette indication permettra au chimiste de faire directement une analyse spéciale, en prenant les précautions minutieuses que comporte la recherche de cet alcaloïde.

Vératrine. — Elle reste dans les résidus alcalins du pétrole ou de la benzine. MM. Brouardel et Boutmy ont extrait du cadavre d'un noyé, une ptomaïne donnant, de même que la vératrine, une coloration rouge, soit avec l'acide sulfurique, soit avec le réactif de Fröhde. Ces deux réactifs ne peuvent donc plus servir pour l'identification de la vératrine.

Le résidu, mélangé avec six fois son volume de sucre, puis place sur une plaque de porcelaine, est additionné d'acide sulfurique aussi peu que possible. Il se produit une coloration jaune, virant successivement au vert, au bleu et enfin au violet sale.

La vératrine exerce une double action sur l'organisme: l'une est locale et provoque des effets inflammatoires sur la peau et les muqueuses. L'autre est générale et se porte sur les terminaisons nerveuses. Elle détermine chez la grenouille, un allongement, très marqué, de la courbe de la contraction musculaire. (A suivre)

Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt; par M. Henri Pottevin (1). — Les conclusions qui paraissent se dégager de ses expériences sont:

- 1º La transformation de l'amidon en maltose est le résultat de deux opérations distinctes : l'amidon donne d'abord de la dextrine qui donne à son tour du maltose.
- 2º Il n'existe entre les diverses dextrines que des différences d'état physique.
- 3º La gelatinisation atténue les différences qui existent naturellement entre les diverses parties du granule d'amidon, mais ne les fait pas disparaître : les portions les plus fortement agrégées du granule donnent un empois plus difficile à dextriniser et une dextrine plus difficile à convertir en maltose.

Quant on traite l'empois par la diastase, les transformations marchent avec une inégale rapidité pour les diverses parties de la masse; certaines sont à l'état de maltose alors que d'autres sont encore à l'état de dextrine, d'autres même sont à peu près intactes : ces notions rendent compte des principales particularités de la saccharification, sans qu'il soit nécessaire de recourir aux explications compliquées données jusqu'ici à ce phénomène.

Action des alcalis sur l'ouabaine; par M. Arnaud (2). — Les alcalis, potasse, soude ou baryte, en solutions aqueu-

<sup>(1)</sup> Institut Pasteur et Ac. d. sc., 1218, 55 avril 1898.

<sup>.(2)</sup> Ac. d. sc., CXXVI, 1280, 2 mai 1898.

ses ou alcooliques, n'hydrolysent pas l'ouabaïne, même à l'ébullition; elles donnent naissance à un dérivé d'hydratation formé sans dédoublement et sans qu'il y ait production de sucre réducteur. En tube scellé à 140°, la réaction est absolument identique, même avec des solutions alcalines concentrées.

Le corps ainsi formé est un acide monobasique, qui décompose les carbonates alcalins ou alcalino-terreux, qui rougit la teinture de tournesol bleue et qui donne des sels en général très solubles dans l'eau et difficilement cristallisables.

Pour préparer cet acide, qu'on peut appeler l'acide ouabaïque, on chausse pendant 12 heures, à l'ébullition, 1 partie d'ouabaïne cristallisée avec 3 parties de strontiane hydratée dissoute dans 10 parties d'eau.

Le produit de la réaction, sursaturé à chaud par le gaz carbonique, filtré, donne un liquide qui est évaporé dans le vide, à consistance de sirop, puis versé peu à peu dans dix fois son volume d'alcool absolu.

Le sel strontique se sépare d'abord en flocons blancs qui deviennent peu à peu microcristallins. Le sel essoré, dissous dans l'eau, est décomposé par la quantité strictement nécessaire de SO'H'. Le liquide filtré concentre dans le vide donne l'acide ouabaïque.

C'est un corps amorphe, blanc jaunâtre et qui ressemble à de la gomme; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui le dissolvent cependant avec lenteur; insoluble dans l'éther. Cet acide fond peu nettement vers 235°, en se décomposant avec émission de gaz à odeur de caramel; il possède un pouvoir rotatoire lévogyre qui a été déterminé pour le sel de baryum. Traité par les acides minéraux étendus et bouillants, il s'hydrolyse en donnant du rhamnose et une résine ayant beaucoup d'analogie avec celle qui prend naissance dans l'hydrolyse directe de l'ouabaïne.

La formule de l'acide ouabaïque C<sup>30</sup> H<sup>38</sup> O<sup>18</sup> a été déduite de l'analyse de ses sels. Les ouabaïates de sodium et de potassium peuvent être obtenus facilement en dis-

solvant 1 molécule d'ouabaïne hydratée dans 10 parties d'alcool à 97° et en ajoutant à cette dissolution chaude 1 atome de Na ou de K également dissous dans l'alcool; le sel se précipite bientôt en microcristaux.

Les ouabaïates alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau et ne cristallisent pas par évaporation de la solution aqueuse, ils sont solubles dans l'alcool même bouillant.

L'ouabaïate de plomb est très soluble dans l'eau, mais le sous-acétate de plomb précipite les dissolutions d'ouabaïates ou d'acide ouabaïque en donnant un précipité blanc volumineux et amorphe, insoluble dans l'eau.

L'acide ouabaïque peut prendre naissance directement par l'action de l'eau sur l'ouabaïne sans l'intervention des alcalis

$$C^{50}H^{46}O^{12}+H^{2}O=C^{50}H^{48}O^{13}$$
.

Il suffit de chauffer l'ouabaïne en solution aqueuse, en tube scellé, à 180°: le liquide devient fortement acide et contient une notable proportion d'acide ouabaïque.

Note sur la cire d'abeilles en Tunisie, par M. Bertainchand, directeur de la station agronomique de Tunis. Résumé. — Les cires de Tunisie ont une composition qui diffère notablement des cires européennes et, si l'on adoptait les moyennes fournies jusqu'ici par les auteurs qui se sont occupés de la question, les cires pures de Tunisie seraient taxées de fraude. Le rapport entre l'indice d'éthérification et l'indice d'acidité libre est plus élevé que pour les cires françaises et anglaises; pour l'indice d'iode, la moyenne de 8 à 9 ne peut s'appliquer aux cires de la Régence.

L'auteur signale ces résultats afin de mettre les chimistes en garde contre l'application de moyennes analytiques qui sont exactes pour les cires d'Europe, mais qui sont, d'après lui, complètement erronées pour les cires d'origine tunisienne. Sur la constitution des pétroles de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada (Étude de la portion bouillant entre 150 et 220°); par M. Charles F. Mabers (1). — La portion du pétrole pensylvanien qui bout entre 150 et 220° est constituée:

| Par le décane normal bouil | lant, c | ie | 173 à 174° |
|----------------------------|---------|----|------------|
| - un décane secondaire     | _       |    | 183 à 184° |
| — un undécane              | _       |    | 196 à 197° |
| - un dodécane              | _       |    | 214 à 216° |

On y trouve aussi des carbures aromatiques (mésitylène. cumène, pseudocumène, cymène, isocymène, durène et isodurène). — La composition du pétrole de l'Ohio est sensiblement la même; on trouve toutesois une plus grande quantité de carbures aromatiques d'où une densité plus grande de l'huile minérale, et des produits sulfurés. — Le pétrole Canadien renserme les mêmes carbures saturés, et en plus une certaine quantité de naphtènes CnH²n qui bouillent entre 196 et 214°.

Tannage électrique (2). — A. Procédé Worms et Balé. — Dans ce procédé, les peaux sont placées dans de grands tambours en bois possédant un mouvement de rotation de 9 à 10 tours à la minute. A l'intérieur de ces tambours et suivant les génératrices sont placées des lames qui constituent un réseau négatif et un réseau positif qui s'entrecroisent sans jamais se toucher.

Il résulte de la disposition même de l'appareil que lorsque le tambour est en mouvement, le circuit est fermé par les peaux et le liquide tannant. Dans ces conditions le tannage est réduit de 24 à 108 heures suivant les peaux à traiter.

L'action du courant n'est pas bien définie, mais toujours est-il que l'action mécanique et l'action électrique doivent être simultanées pour donner de bons résultats. Quant au cuir obtenu, il est d'une qualité équivalente à celle du cuir obtenu par les anciens procédés.

<sup>(1)</sup> Am. chem. Journ., t. XIX, p. 419; 13.6.97.

<sup>(2)</sup> Revue de Chim. indust., mars 1898.

B. Procédé Groth (1). — Dans ce procédé, la cuve est fixe et les peaux sont attachées aux bras d'un arbre central qui tourne dans la cuve contenant les jus tannants. Cette cuve est traversée par un courant de 1 à 16 volts. Dans ces conditions le tannage paraît être plus parfait et plus régulier.

L'acide sulfureux dans les vins; par M. X. Rocques. — On sait que le soufrage est une pratique employée couramment dans le commerce pour assainir les futailles et favoriser la conservation des vins. Dans le Bordelais, où l'on désire conserver aux vins blancs une certaine dose de sucre, on soufre ceux-ci à plusieurs reprises pour en arrêter la fermentation. Enfin, le soufrage a été récemment préconisé pour préserver les vins de la maladie connue sous le nom de « casse ».

Le rôle de l'acide sulfureux est donc multiple. Il serait utile d'assigner une limite à la dose de cet antiseptique, dont l'action physiologique ne doit pas être négligeable, surtout quand il atteint une proportion exagérée. Il est vrai qu'on peut objecter à cela que la dose d'acide sulfureux qu'on peut introduire dans le vin est forcément limitée par l'odeur intense de cet acide, et que le consommateur refuserait certainement un vin qui serait soufré avec exagération.

Dans certains pays, en Allemagne et Suisse, on a cependant fixé une limite maxima à la dose d'acide sulfureux qui peut se trouver dans le vin. Cette dose est de 20 par litre pour l'acide sulfureux libre, et de 200 pour l'acide sulfureux total.

L'acide sulfureux libre est celui qui est directement décelable dans le vin par la liqueur d'iode; l'acide, sous cette forme, ne peut être dosé que dans les vins blancs, car on ne peut effectuer une réaction colorée dans un milieu fortement coloré lui-même, tel que l'est un vin rouge.

<sup>(1)</sup> Ann. de Ch. analyt.

VINS ROUGES. — On emploie la méthode de la distillation. Le produit distillé est recueilli dans une liqueur titrée d'iode; le dosage de l'iode restant permet de calculer la quantité d'acide sulfureux contenu dans le vin. On peut aussi, dans cette liqueur iodée, précipiter, au moyen du chlorure de baryum, l'acide sulfurique formé par l'oxydation de l'acide sulfureux et peser le sulfate de baryte produit.

VINS BLANCS.— Acide sulfureux libre (Procédé Ripper).— On introduit dans un matras d'environ 100ce de capacité, à col suffisamment large, 50ce de vin, à l'aide d'une pipette que l'on tient très près du fond du matras. Puis on ajoute 50ce d'acide sulfurique dilué au tiers, un peu de solution d'amidon, et l'on introduit, aussi rapidement que possible, de la solution d'iode N/50, en agitant souvent, jusqu'à ce que la couleur bleue de l'iodure d'amidon persiste pendant quelques instants, malgré l'agitation du liquide. De la quantité employée de solution d'iode, mesurée à l'aide d'une burette, on obtient la proportion d'acide sulfureux libre contenu dans le vin. En multipliant le nombre de centimètres cubes par 12.8, on obtient directement la teneur en milligrammes par litre.

Acide sulfureux total. — Dans un matras d'environ 200°, on introduit 25° de solution de potasse caustique, à peu près normale, puis 50° de vin, que l'on laisse couler lentement de la pipette, dont l'extrémité doit toujours plonger dans la potasse caustique. On laisse agir la potasse caustique sur le vin pendant quinze minutes; on ajoute ensuite 10° d'acide sulfurique dilué au tiers, un peu de solution d'amidon, puis on titre comme précédemment pour le dosage de l'acide sulfureux libre. Le calcul est aussi le même. La quantité d'acide sulfureux combiné s'obtient par soustraction de l'acide sulfureux libre du total trouvé.

En appliquant cette méthode à des vins français. M. Rocques a trouvé, dans certains cas, des teneurs en acide sulfureux assez élevées et supérieures à celles admises par les chimistes suisses.

## Voici quelques-uns de ces résultats:

|                       | sulfureux |
|-----------------------|-----------|
| on minigi             | par litre |
| libre                 | total     |
| Haut Sauterne 1890 56 | 284       |
| <b>— 1893</b> 10      | 276       |
| Barsac 47             | 274       |
| Graves 89             | 352       |
| <del>-</del> 86       | 256       |
| Pouilly               | 184       |
| Chablis               | 59        |
| — Milly 5             | 55        |
| — Moutonne 7          | 72        |
| <b>– –</b> 7          | 92        |

On admet, en général, que l'acide sulfureux qui n'est plus dans le vin à l'état de liberté s'est combiné à l'aldéhyde. Or, M. Rocques a eu occasion d'examiner un moût fortement muté à l'acide sulfureux, qui n'avait pas fermenté, et ne renfermant pas trace d'aldéhyde. Ce moût a donné:

D'autres éléments que l'aldéhyde, le sucre notamment, peuvent donc se combiner à l'acide sulfureux. Afin de vérifier ce fait, l'auteur a fait les expériences suivantes:

Expérience A. — Il a ajouté la même dose de solution aqueuse d'acide sulfureux aux trois liquides suivants:

- 1º Eau bouillie.
- 2º Solution de glucose à 150gr par litre.
- 3º Solution d'aldéhyde à 5 p. 100 dans l'alcool à 90°, 250°; eau bouillie, 750°°.

Ces trois solutions ont été titrées à plusieurs reprises. Voici les résultats obtenus :

|                    | Solution<br>aqueuse | Solu<br>suci |        | Solu<br>aldéhy |                    |
|--------------------|---------------------|--------------|--------|----------------|--------------------|
|                    | S 02                | S 02         | 802    | S 02           | S 02               |
| Nombre<br>de jours | libre<br>ou total   | libre        | total  | libre          | total              |
| 0                  | 625mgr              | 615mgr       |        | 200mgr         | 610 <sup>mgr</sup> |
| 5                  | 550                 | 375          | 610mgr | traces         | 590                |
| 14                 | 413                 | 324          | 562    |                | 530                |
| 22                 | 120                 | 220          | 400    |                | 505                |

Expérience B. — On a ajouté la même dose d'une solution de bisulfite de soude à trois solutions renfermant:

- 1º Eau distillée bouillie seule;
- 2º Eau distillée bouillie alcoolisée à 10°;
- 3º Eau distillée bouillie contenant par litre: 160<sup>rr</sup> glucose; 6<sup>rr</sup> acide tartrique.

L'analyse, faite à plusieurs reprises, a donné :

|          | Eau            | Eau alcoolisée<br>à 10° | Solu<br>suc | tion<br>:rée |
|----------|----------------|-------------------------|-------------|--------------|
| Nombre   | S 02           | S 02                    | S 03        | 502          |
| de jours | libre ou total | libre ou total          | libre       | totai        |
| 0        | 400mgr         | 392 <sup>mgr</sup>      | 385**¢*     | 385**#       |
| 2        | 378            | 378                     | 225         | 382          |
| 3        | 362            | 375                     | 217         | _            |
| 7        | 325            | 362                     | 180         | 330          |
| 16       | 250            | 335                     | 140         | 275          |
| 24       | 110            | 275                     | 23          | 117          |

Expérience C. — On a préparé deux solutions contenant:

| Solution E. | Eau distillée bouillie : Solution aqueuse d'acide sulfureux |     |
|-------------|---|-----|
| Solution F. | Eau distillée bouillie                                      | 900 |
|             | Solution très concentrée de glucose                         | 90  |
|             | Solution aqueuse d'acide sulfureux                          | 10  |

On a conservé une partie de ces solutions dans un flacon plein et bien bouché; l'autre partie a été placée dans un flacon à moitié plein seulement, qui a été agité de temps en temps.

- Le titrage de l'acide sulfureux libre et total a été effectué à des intervalles de temps assez éloignés.
- · Voici quels ont été les résultats obtenus pour les flacons dont le liquide était maintenu au contact de l'air:

|          | Solution aqueuse   | Solution           | sucrée              |
|----------|--------------------|--------------------|---------------------|
|          | 502                | S 02               | S 02                |
| Nombre   | libre ou total     | libre              | total               |
| de jours | milligr. par litre | milligr. par litre | milligr. par litre. |
| 0        | 649                | 647                | _                   |
| 1        | 642                | 565                | 645                 |
| 6        | 558                | 477                | 602                 |
| 45       | 272                | 277                | 397                 |

Le titrage opéré, au bout de quarante-cinq jours, sur les solutions conservées dans les flacons pleins et bien bouchés, a donné:

|          | •        |  |  |  | 802   | S 02  |
|----------|----------|--|--|--|-------|-------|
|          |          |  |  |  | libre | total |
| Solution | aqueuse. |  |  |  | 600   | 600   |
|          | sucrée   |  |  |  | 467   | 612   |

Ces expériences montrent :

1º Que l'acide sulfureux ajouté au vin se combine rapidement à l'aldéhyde, et que, sous cette forme, il n'est plus dosable directement par la liqueur d'iode;

2º Que l'acide sulfureux se combine partiellement aussi au sucre. Mais cette combinaison se forme beaucoup plus lentement; elle n'est pas intégrale comme celle que forme l'aldéhyde;

3º Que l'acide sulfureux, combiné, soit à l'aldéhyde, soit au sucre, disparaît beaucoup moins rapidement que l'acide sulfureux libre, toutes conditions égales d'ailleurs.

#### BIBLIOGRAPHIE

Helfenberger Annalen, 1897 (1). — Depuis 1886, la fabrique de produits chimiques d'Helfenberg, près de Dresde, publie chaque année une brochure dans laquelle se trouvent relatés les travaux scientifiques effectués dans son laboratoire de recherches. Cette brochure est rédigée par Eugen Diéterich, dont le nom est bien connu des pharmacologues; et ce qui la rend intéressante pour les pharmaciens, c'est qu'on y trouve l'exposé de tous les essais qui ont été faits pour étudier la valeur des procédés d'analyse des préparations galéniques au fur et à mesure de leur publication.

Le tome XII, ou deuxième de la seconde série se divise en trois chapitres:

1. Travaux originaux et résultats d'analyses; 2. Méthode

<sup>(1)</sup> Berlin, Verlag von Julius Springer, 1898.

d'essai des préparations pharmaceutiques; 3. Travaux du laboratoire spécial de radiographie.

Dans le premier chapitre, se trouvent un travail sur les indices d'acétyle de quelques résines : térébenthine, sandaraque, résine de gaïac, sangdragon, dammar, copal; une série de recherches sur l'application des nouvelles méthodes d'analyses des résines à l'essai des baumes de copahu, de Maracaïbo et de Para, du baume du Pérou, des benjoin de Sumatra et de Siam, du copal, du styrax et de la myrrhe; une note sur la fluorescine et le rouge de gambir, une autre sur la saponification à froid des graisses et des huiles, une autre sur l'essai des noix de kola et de son extrait; enfin un long travail relatif à l'essai de la cire d'abeille.

Dans le même chapitre sont exposés les résultats des analyses effectuées au laboratoire pendant l'année 1897. Ces analyses se rapportent à des médicaments de la pharmacopée allemande et de la pharmacopée autrichienne; elles donnent une idée des variations que l'on peut rencontrer dans la composition de ces médicaments. Ainsi, par exemple, pour les extraits mous de belladone de la première de ces pharmacopées la proportion d'eau a varié de 17,55 p. 100 à 23,68 p. 100 et la proportion d'alcaloïdes de 0,93 à 1,21 p. 100.

Dans le second chapitre, nous trouvons les méthodes d'essai. Ainsi, pour l'essai du baume du Pérou, l'auteur donne successivement les procédés auxquels il a eu recours pour déterminer l'indice d'acidité, l'indice de saponification, l'indice éther, la partie insoluble dans l'éther. le dosage des matières aromatiques et volatiles (cinnaméine, etc.), le dosage de l'éther résineux et enfin le poids spécifique.

Dans le troisième chapitre, l'auteur décrit les appareils de radiographie qu'a fait construire la fabrique d'Helfenberg. Vingt reproductions photographiques terminent le volume.

Em. B.

Essai de classification des médicaments chimiques organiques; par M. Edmond Duruy, professeur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse (1).

Ce petit livre, résumé de l'étude de ces médicaments qui a été faite dans le tome II, fascicule 11 du Cours de Pharmacie de l'auteur, est un sommaire précis contenant la formule, la synonymie, l'identification, les caractères de contrôle, les incompatibilités, les préparations galéniques, des notions sur l'action physiologique et thérapeutique, les modes d'administration, les premiers secours à donner dans les cas d'empoisonnement.

Annuaire des Eaux minérales, stations climatériques, sanatoria de France et de l'Étranger, publié par la Gazette des Eaux (40° année) (2).

Cet Annuaire est ainsi divisé:

Renseignements administratifs, liste des médecins, statistique.

Nomenclature générale des stations de France: tableaux de la thermalité, des proportions de chlorure de sodium, de sulfure de sodium, de fer, d'oyde de lithium.

Stations d'hiver, d'été; sanatoria; bains de mer.

Sources minérales de l'Étranger.

Indications thérapeutiques; notices descriptives sur quelques stations.

Les Nouveautés chimiques pour 1898; par M. C. Pou-LENC, docteur ès sciences. — Nouveaux appareils de laboratoires, méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie (3).

Polarisation et saccharimétrie; par M. Sidersky (4). —

<sup>(1)</sup> A. Maloine, 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 1 vol. in-12, 80 pages.

<sup>(2)</sup> Librairie Maloine, 21 place de l'École-de-Médecine, Paris.

<sup>(3)</sup> Poulenc frères, boulev. Saint-Germain, 122, Paris; 117 figures dans le texte.

<sup>(4)</sup> Collection des aide-mémoire, section de l'ingénieur, Cauthier-Villars.

Masson.

Est divisé en deux parties: la première, théorique et descriptive, contient un exposé sommaire des propriétés de la lumière polarisée, du pouvoir rotatoire spécifique, la description des principaux appareils de polarisation. La seconde partie est consacrée à l'application des constantes de rotation dans l'analyse quantitative des diverses matières sucrées, des alcaloïdes. On y trouvera tous les détails nécessaires et des tables qui facilitent l'application des procédés décrits.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 23 mai 1898. — Alb. Colson : Sur les zones de réaction. — J. Rodriguez Mourelo : Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium. — H. Le Chatelier et O. Boudouard : Limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles. A. de Gramont : Analyse spectrale des minéraux non conducteurs, en les exposant, pulvérisés et fondus avec un carbonate alcalin, à l'action de l'étincelle condensée. — G.-F. Jaubert : Synthèse de la safranine. — A. Mouneyrat : Action du chlore en présence du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre. — Léo Vignon : Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates. — M. Nicloux : Sur l'oxyde de carbone contenu normalement dans le sang.

— 31 mai 1898. — G. Baugé: Action de quelques carbonates sur l'acétate chromeux. — G. Charpy: Sur les états d'équilibre du système ternaire: plomb, étain, bismuth. — P. Cazeneuve et Moreau: Sur la diméthylpipérazine et quelques combinaisons phénoliques de cette base. — Chaleurs de neutralisation de l'acide phénylphosphorique. — A. Collet: Dérivés halogénés de l'éthylphénylcétone.

## SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Séance du 1er juin 1898.

Présidence de M. Bourquelot, Président.

M. Bourquelot signale une erreur commise dans la rédaction du procès-verbal de la précédente séance; en effet, ce procès-verbal porte l'élection de M. Guillot comme membre correspondant national, tandis que l'élection n'a lieu que dans la séance qui suit la lecture du rapport, d'après les statuts de la Société.

Le proces-verbal de la précédente séance, mis aux voix, est adopté.

M. Crinon, à propos du procès-verbal, dit que la 8° souscommission de revision du Codex n'a pas fait mention d'une formule d'élixir de Terpine, préparation qui est souvent demandée. M. Crinon adressera une formule de préparation qu'il emploie et qui est une modification de la formule de M. Vigier.

Présentation. — M. Bocquillon présente à la Société deux brochures, l'une: Étude analytique des eaux minérales des colonies françaises; l'autre: Étude botanique, chimique et pharmacologique du Condurango de Loxa.

M. Bernou présente une brochure : Action nuisible des eaux séléniteuses du Nord-africain.

Correspondance manuscrite. — Le bureau du troisième Congrès de chimie appliquée, qui aura lieu à Vienne en 1898, invite la Société de pharmacie à désigner des délégués à ce Congrès. La Société désigne MM. Patein et A. Petit comme délégués.

Correspondance imprimée. — Journal de Pharmacie et de Chimie (2 exempl.); American journal of Pharmacy (2 exempl.); Pharmaceutical journal (4 exempl.); Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux; L'Union pharmaceutique; Bulletin commercial de la Pharmacie centrale; Revue des maladies de la nutrition; Bulletin de la Presse; Intermédiaire de l'Afas.

Revision du Codex. — M. Leidié, rapporteur de la 1<sup>re</sup> sous-commission, donne lecture de son rapport. Cette sous-commission, composée de M. Marty, président, MM. Moissan, Chassaing, Bougarel, Leidié, avait pour étude les acides et bases inorganiques.

Élections. — On procède aux élections à une place de membre résidant. Le nombre des votants est de 33; majorité absolue, 17. M. Georges obtient 20 voix, M. Choay 12 voix. M. le président proclame M. Georges élu comme membre résidant.

On procède à l'élection d'un membre correspondant national. M. Guillot est élu.

- La séance est levée à quatre heures un quart.

## SOCIÉTÉ DE THÉRAPEUTIQUE

Séance du 25 mai 1898. — M. Linossier (de Lyon) envoie une note concernant l'action du formol sur la digestion. Ce produit est un des meilleurs antiseptiques intestinaux; il est également précieux pour assurer la conservation de certaines substances alimentaires.

M. Linossier a constaté qu'il exerce une influence retardante sur la digestion pancréatique des matières albuminoïdes, mais qu'il n'entrave pas sensiblement, aux doses thérapeutiques, l'action de la salive et du suc gastrique.

M. Legrand a traité avec un insuccès complet par l'extrait de chélidoine une femme atteinte de cancer du sein.

M. Soupault lit une note de M. Mathieu sur le traitement de l'ulcère simple de l'estomac. M. Mathieu cite quelques pratiques dangereuses dont M. G. Lyon, dans son rapport, n'a pas assez signalé les inconvénients; par exemple, l'emploi de la sonde ou la prescription de perchlorure de fer après une hémorrhagie. En pareil cas, la seule conduite à tenir est la suivante: supprimer toute alimentation buccale, alimenter le malade par le rectum.

Les lavements alimentaires exigent quelques précautions: le premier jour, on n'injectera que 200 à 300<sup>sr</sup> d'eau salée; puis on essaiera d'y ajouter un œuf bien battu, et peu à peu on remplacera l'eau par du lait.

M. Mathieu se prononce nettement contre l'intervention chirurgicale au moment de l'hémorrhagie; le siège de la lésion est souvent impossible à découvrir, et les résultats sont désastreux.

M. Soupault, en son nom personnel, précise les indications de l'intervention chirurgicale en cas de sténose pylorique. Si la sténose pylorique et la stase stomacale qui en résulte, sont dues à un spasme du pylore, il faut recourir à la médication interne. Si au contraire la sténose est due à une cicatrice d'ulcère localisé dans la ré-

gion du pylore, le traitement médical est impuissant, le malade dépérit et la gastro-entérostomie est indiquée.

M. Barbier présente une note sur le traitement médical de la diphérie. Il recommande les doses élevées de sérum antitoxique chez les malades fortement intoxiqués, et il rappelle que l'étendue de la fausse membrane n'est pas le critérium du degré de l'infection.

Outre les injections de sérum, il est bon de prescrire les lavages aux antiseptiques faibles et le phénol sulforiciné.

Enfin, il faudrait pouvoir isoler les diphtériques à manifestations septiques dont le voisinage est, pour les diphtériques purs, une menace incessante de complications graves. Ferd. Vigier.

### VARIÉTÉS.

#### Classement des Candidats à l'Internat de pharmacie de Paris.

1. Coron. — 2. Sommelet. — 3. Coulon. — 4. Chevalier. — 5 Fort. — 6. Sermant. — 7. Aumasson. — 8. Fourton. — 9. Dubat. — 10. Dallet. — 11. Despré. — 12. Marguery. — 13. Rohais. — 14. Lebarbier. — 15. Desforges. — 16. Planchard — 17. Sallé. — 18. Delairc. — 19. Léger. — 20. Caplain. — 21. Lefebvre. — 22. Couronnet. — 23. Esnault. — 24. Guelorget. — 25. Champigny. — 26. Hersent. — 27. Chauvin. — 28. Bardy. — 29. Mauclin. — 30. Morcau. — 31. Fontaine. — 32. Chantelou. — 33. Salmon. — 34. Gantelet. — 35. Binet. — 36. Moulin. — 37. Langlois. — 38. Laumônier. — 39. Lerat. — 40. Bornot. — 41. Lefèvre. — 42. Héritier. — 43. Rellay. — 44. Raoux. — 45. Rolland. — 46. Gallot. — 47. Perraud. — 48. Bonneau. — 49. Angot. — 50. Vidal. — 51. Thouvenin. — 52. Leroux.

#### FORMULAIRE

Benzoste double de sodium et de caféine (1). — Ce sel est employé parfois en solution concentrée pour l'usage hypodermique. Pour faciliter la solubilité du benzoste de soude et de la cufeine, l'emploi de la chaleur est tout indiqué, mais on rencontre un désagrément pendant le refroidissement du liquide il se forme souvent un précipité. Il provient de l'impureté du benzoste de soude préparé commercialement par la neutralisation d'une solution chaude de carbonate sodique à l'aide de l'acide benzoïque. De la sorte, il reste du carbonate libre que l'on peut reconnaître à l'aide d'un acide. Pour obvier à cet inconvénient, M. Rolla préconise l'addition de quelques centigrammes d'acide benzoïque à la solution encore chaude du benzoate sodicocaféique. De cette façon, le soluté reste limpide pendant un temps indéfini.

<sup>(1)</sup> Bollettino chimico-farmaceutico, d'après Journ. de Pharm. d'Anvers.

## TABLE DES AUTEURS

N. B. — Les « RENSEIGNEMENTS », compris entre les deux feuilles de couverture de chaque livraison, sont indiqués dans les tables qui suivent.

Les chiffres arabes renvoient aux pages du volume; les chiffres romains, aux pages des feuillets de « Renseignements ».

| P   | ages |
|---|------|
| Adrian. — Note sur le salicylate de méthyle   | 422  |
| Adrian et Trillat Sur le dosage des phosphoglycérates. 163,                             | 225  |
| - Étude de la réaction de l'acide phosphorique sur la gly-                              |      |
| cérine  | 226  |
| — — Sur les phosphoglycérates acides  | 527  |
| Allen. — Nouvelle méthode d'essai de la pepsine 111,                                    | 493  |
| André. — Le gaïacyl   | 324  |
| Antony et Benelli Recherche de petites quantités de plomb.                              | 72   |
| Arnaud. — Recherches sur l'ouabaine   | 196  |
| — Action des alcalis sur l'ouabaine   | 601  |
| Astruc. — Contribution à l'étude des glycérophosphates                                  | 5    |
| Backaus. — Sur la transformation du lait de vache en un lait semblable au lait de femme | 114  |
| Balland. — Semoules et pâtes alimentaires   | 328  |
| Barbi. — Emploi du carragaheen pour émulsionner l'huile de                              | 340  |
| foie de morue   | 66   |
| Bardach. — Sur les causes de la coagulation du lait par la                              | 00   |
| chaleur   | 113  |
| Barillé. — Sur le phosphate bicalcique  | 41   |
| Bechmann. — Nouveaux aperçus sur l'épuration des eaux                                   | -14  |
| d'égout   | 560  |
| Belohoubek. — Sur le mode d'action du chloral dans l'orga-                              | 000  |
| nisme vivant.   | 425  |
| Belugou. — La vérification des poids et mesures et les phar-                            |      |
| maciens.  |      |
| Benelli. — Voir Antony et Benelli   | 72   |
|   |      |

| •  | Lages |
|--|-------|
| Berthelot (D.) Points de fusion de l'argent et de l'or           | 239   |
| - Comparaison des valeurs des poids atomiques de l'hydrogène,    |       |
| de l'azote et du carbone   | 543   |
| - Récapitulation des poids atomiques calculés par la méthode     |       |
| des densités limites   | 591   |
| Berthelot (M.). — Actions chimiques exercées par l'effluve élec- |       |
| trique   | 395   |
| — Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse.   | 485   |
|  |       |
| Bertainchand. — Note sur la cire d'abeilles en Tunisie           | 603   |
|  | XVII  |
| Bordas, Joulin et Raczkowski. — Du dosage de l'acide succi-      |       |
| nique en présence des acides tartrique et lactique               | 417   |
| - et Raczkowski Formules permettant de doser facilement          |       |
| par la méthode de Duclaux les acides volatils produits dans      |       |
| une fermentation   | 479   |
| Bouffard et Semichon. — Contribution à l'étude de l'oxydase      |       |
| des raisins. Son utilité dans la vinification                    | 250   |
| Bougault — Action de l'iode sur l'antipyrine. Application au     |       |
| dosage de l'antipyrine et au dosage de l'iode                    | 161   |
| Bourquelot. — Allocution à la Société de pharmacie               | 143   |
| - Sur la physiologie du gentianose; son déboublement par les     |       |
| ferments solubles  | 369   |
| - et Hérissey Sur la matière gélatineuse (pectine) de la         |       |
| racine de gentiane   | 473   |
| - et Nardin Sur la préparation du gentianose                     | 289   |
| Bourrillon. — Rapport fait à la Chambre des députés au nom       | 21,70 |
| de la Commission chargée d'examiner la proposition de loi        |       |
| adoptée par le Sénat, sur l'exercice de la pharmacie             | -389  |
| Breteau. — Sur la valeur de la teinture de gaïac comme réactif   | . 909 |
| des agents d'oxydation   | 569   |
| Brissemoret. — Sur la solubilité de la théobromine dans les      | 209   |
|  | 170   |
| solutions aqueuses des sels à réaction alcaline                  | 176   |
| Buchner et Rapp. — Fermentation alcoolique sans cellules de      | 400   |
| levure   | 187   |
| Buisine (A. et P.) Production d'acides gras volatils au moyen    |       |
| des eaux de désuintage des laines                                | 137   |
| - Fabrication de l'huile d'acétone, en particulier de la méthyl- | 0.54  |
| éthylcétone, au moyen des eaux de désuintage des laines          | 351   |
|  |       |
|  |       |
| Carles. — L'huile d'olives dans les conserves alimentaires       | 139   |
| - Recherche et dosage du plomb dans les fers-blancs et dans les  |       |
| conserves alimentaires   | 181   |
| - Fraude des vins blancs par le manganèse                        | 416   |
| Carnot Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome        |       |
| et du chlore   | 237   |
| Journ. de Pharm. et de Chim., 6º SERIE, t. VII. (15 juin 1898 )  | )     |
|  |       |

|  | Page        |
|--|-------------|
| Causse. — Dosage de l'antimoine par voie volumétrique          | . 118       |
| Chambers. — Voir Morse et Chambers                             | 12          |
| Chappelle. — Dosage du carbone urinaire                        | . 299       |
| Charrin, — Les défenses de l'organisme                         | . 38        |
| Chassevant. — Nouvel uréomètre à eau                           | 52          |
| Choay. — Sur l'activité des pancréatines                       | 418         |
| Cordier. — Sur le dosage du suc gastrique                      | 248         |
| Cousin. — Sur quelques dérivés nouveaux de la pyrocaté         |             |
| chine  | 102         |
| - Sur quelques dérivés nouveaux de l'homopyrocatéchine         |             |
| Crousel. — Le vieillissement des eaux-de-vie de fruits         | V           |
| Cummins. — Formation des antitoxines                           | 347         |
| Processes at Walasmint Sun la cooine                           | 400         |
| Daccomo et Malaguini. — Sur la cosine                          | 109<br>302  |
| — Pigments hépatiques chez les vertébrés                       | 302<br>589  |
| Defacqz. — Sur les impuretés de l'aluminium et de ses          | 909         |
| alliages   | 241         |
| - Sur un iodure de tungstène                                   | 551         |
| Delépine. — Sur l'aldéhydate d'ammoniaque                      | 135         |
| Demoussy. — Sur l'aidenydate d'ammoniaque                      | 135         |
| les ferments du sol  | 256         |
| Denigés, — Note complémentaire sur un nouveau mode de          | 236         |
| dosage de la caséine des laits                                 | 9           |
| Diagnose rapide du pigment des sables intestinaux              | 301         |
| — Nouvelle réaction très sensible et spécifique de l'acide ci- | 301         |
| trique   | 487         |
| Nouveaux procédés pour caractériser l'ammoniaque dans une      | 401         |
| atmosphère gazeuse   | 548         |
| — Analyse complète d'une salive dans un cas de sialorrhée      | 587         |
| Desgrez. — Sur la décomposition du chloroforme, du bromo-      | 90 <i>1</i> |
| forme et du chloral par la potasse aqueuse                     | 35          |
| et Nicloux. — Sur la décomposition du chloroforme dans         | JJ          |
| l'organisme  | 349         |
| Dethan. — Sur l'ipécacuanha strié majeur                       | 375         |
| - Sur l'ipécacuanha ondulé                                     | 532         |
| Dewar. — Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium     | 541         |
| Dewar. — Sur la inquelaction de l'hydrogene et de l'hendin     | 495         |
| Duclaux. — Rapport sur les boissons alcooliques                | 490<br>498  |
| Dulière. — L'essence de santal citrin et ses falsifications    | 332         |
| - Dosage du santalol   | 332<br>553  |
| Duyk. — Les huiles essentielles au point de vue chimique et    | <i>3</i> 33 |
| industrial 74 193  | 190         |
| L'échauffement sulfurique appliqué à l'examen des huiles       | 130         |
| - L'echaunement sunurique apprique a rexamen des nunes         | 244         |
| essenticies  | 444         |

Pages

| Fabris. — Emploi de la coagulation dans les travaux de labo-   |     |
|--|-----|
| ratoire  | 346 |
| Détermination de la glycérine dans les vins sucrés   | 350 |
| Falières. — Titrage des phosphoglycérates  | 234 |
| - Sur les glycérophosphates de quinine   | 294 |
| - Note rectificative à propos du titrage de l'acide phosphoglycérique  | 467 |
| Ficquet. — Voir Grimbert et Ficquet  | 97  |
| Floresco. — Voir Dastre et Floresco  | 302 |
| Fonzes-Diacon. — Comparaison du gaïacol et de quelques-uns   |     |
| de ses éthers par leur élimination urinaire  | 172 |
| François. — Essai de la théobromine  | 521 |
| •  |     |
| Gallieni (Lettre du général) au Dr Legrain X   | XIV |
| Gariel — Rapport sur la radiographie et la radioscopie dans les  |     |
| établissements hospitaliers  | 330 |
| Gérard (E.) Examen chimique de la salive dans un cas de  |     |
| sialorrhée chez un épileptique   | 12  |
| - Sur les cholestérines des végétaux inférieurs  | 372 |
| Grancher. — Prophylaxie de la tuberculose 504,   | 580 |
| Granger. — Étude des phosphures métalliques  | 546 |
| Gréhant. — Le grisoumètre  | 1   |
| Grimbert et Ficquet Sur un nouveau ferment des tartrates,  |     |
| le Bacillus tartricus  | 97  |
| Guérin. — Sur la présence constante d'un principe alcaloidique   |     |
| dans les vins naturels   | 323 |
| Guéroult. — Disparition de l'empoisonnement saturnin par la  | 020 |
| substitution partielle de l'acide métastannique à la potée d'étain   |     |
| dans le polissage du cristal   | 434 |
| Guinochet. — Compte rendu des travanx de la Société de Phar-   | 101 |
| macie  | 201 |
| macre  | 201 |
| Hahn. — Emploi de l'acétone comme dissolvant   | 349 |
| Hars. — Sur l'iodure d'amidon  | 426 |
| Hérissey. — Sur le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de cocaine.   | 59  |
| - Sur la présence de l'émulsine dans les lichens   | 577 |
| - Voir Bourquelot et Hérissey  | 473 |
| Herzfeld. — Sur la chaux vive  | 441 |
| Huart. — Les alcaloïdes, les leucomaïnes et les ptomaïnes. 428,  | 597 |
| Hugouneng. — Sur une nouvelle falsification des vins : les vins  | 001 |
| blancs fabriqués au permanganate de potasse  | 321 |
| Hurst. — Dosage du sucre et de l'acide phénique dans les savons.   | 350 |
| same se. — Dosago un sucre er ue racine puemque uans res savons.   | 300 |
| The second of the second secon |     |
| Imbert et Pages. — Étude critique des procédés de dosage vo-   | 378 |
| lumétriques des glycérophosphates.   | 378 |

|   | rages |
|---|-------|
| Javillier. — Note sur l'huile de croton   | 524   |
| Jean (Ferdinand) Note sur l'analyse du sulfure de sodium                                  |       |
| brut.   | 170   |
| - Note sur la séparation et le dosage du plomb, du cuivre et                              | 200   |
| de l'arsenic  | 230   |
| Joannis. — Sur l'existence d'un sulfate cuivreux  | 122   |
| Joffroy. — Étude expérimentale de l'alcoolisme chronique chez                             |       |
| le chien  | 178   |
| Joly. — Recherches sur le phosphore organique   | 297   |
| Joulie. — Dosage de l'acidité des urines  | 116   |
| Joulin. — Voir Bordas, Joulin et Raczkowski   | 417   |
| Julliard. — Encore à propos de la conservation des limonades.                             | 15    |
| Kinzey. — Analyse des poudres de réglisse   | 304   |
| Kokn. — Fabrication et propriétés du carborundum  | 142   |
| Krant. — Sur le carbonate de zinc   | 73    |
| Kunz-Krawe. — Contribution à la chimie des tannins  | 191   |
|   | 191   |
| Labbé. — Statistique citée dans un discours au Sénat                                      | XIX   |
| Laborde. — Sur l'oxydase du Botrytis cinerea  | 253   |
| Lahache Note sur le tfol (pierre à savon des Arabes) et sur                               |       |
| un procédé pour émulsionner l'huile lourde de houille                                     | 57    |
| Lannois. — Voir Linossier et Lannois  | 435   |
| Lebeau.— Sur la préparation des alliages de glucinium. Alliages de glucinium et de cuivre | 240   |
| - Préparation du glucinium par électrolyse  | 345   |
| — Sur l'iodure de glucinium   | 592   |
| - Sur le traitement industriel de l'émeraude au four élec-                                |       |
| trique  | 550   |
| Leduc. — Sur la composition de l'air en divers lieux et la                                |       |
| densité des gaz   | 306   |
| Lemport. — La peptone des amandes douces  | 427   |
| Leroy. — Le service pharmaceutique militaire à l'étranger                                 | 273   |
| Le Roy. — Recherche de la sciure de bois dans les farines                                 | 494   |
| Leys. — Recherche du rocou dans le lait   | 286   |
| Liebrecht. — Combinaisons iodées de la caséine  | 21    |
| Linossier et Lannois Sur l'absorption cutanée de l'iode, de                               |       |
| l'iodoforme, de l'iodure d'éthyle et du salicylate de méthyle                             | 435   |
| Mahama Sun la constitution des attuales de Para la constitution des                       |       |
| Mabery. — Sur la constitution des pétroles de Pensylvanie, de                             | •••   |
| l'Ohio et du Canada   |       |
| Magnier de la Source. — Analyse des eaux de Châtel-Guyen.                                 | 596   |
| Madaguini Voir Daccomo et Malaguini   | 109   |

|  | Pages |
|--|-------|
| Mansier. — Sur la préparation de l'eau chloroformée              | 585   |
| Martinand Sur la préparation des vins blancs à l'aide des        |       |
| raisins rouges   | 312   |
| Martz Sur la graisse retirée du liquide d'une ascite chy-        |       |
| leuse  | 174   |
| - Dosage de la trypsine dans le sang                             | 539   |
| Matrot. — Transformation de la sorbite en sorbose par le my-     | 000   |
| coderma vini   | 49    |
| Meyer. — Sur la composition de l'huile de ricin                  |       |
|  | 68    |
| Moissan. — Nouvelle méthode de préparation des carbures par      |       |
| l'action du carbure de calcium sur les oxydes                    | 70    |
| - Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des     |       |
| carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium             | 240   |
| Moncour. — Du glycérophosphate de quinine                        | 384   |
| Morse et Chambers Sur le dosage du permanganate de po-           |       |
| tassium  | 121   |
| Moureu Revue de chimie organique                                 | 258   |
| - Rapport à la Société de pharmacie sur les prix de thèses       | 265   |
|  |       |
| Nardin. — Voir Bourquelot et Nardin                              | 289   |
| Nicloux. — Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu         |       |
| dans l'air, même à l'état de traces                              | 343   |
| - Voir Desgrez et Nicloux  | 349   |
| Total Beogree of Microux.  | 0 10  |
| Eschner de Coninck. — Sur une oxyptomaine                        | 311   |
| Orlof. — Sur la présence de la bétaine dans la racine de gui-    |       |
| mauve  | 108   |
| muuvo.   | 100   |
| Pagès. — Voir Imbert et Pagès                                    | 378   |
| Patein. — De la nature des combinaisons de l'antipyrine avec     |       |
| les aldéhydes  | 79    |
| Pechmann. — Sur le diazométhane                                  | 258   |
| Phisalix. — La tyrosine, vaccin chimique du venin de vipère      | 197   |
| Pichard. — Recherche et dosage rapides du manganèse dans         | 131   |
|  |       |
| les plantes et les terres végétales par une méthode colorimé-    | 005   |
| trique.  | 307   |
| Planchon (G.). — L'enseignement de la pharmacie au Jardin        |       |
| des Apothicaires   | 515   |
| Planchon (Louis). — Sur les propriétés toxiques du Diplotaxis    |       |
| erucoïdes D. C   | 16    |
| - Sur la fréquence du Penicillium glaucum Link dans les li-      |       |
| quides chimiques et pharmaceutiques altérés                      | 537   |
| Poehl. — Effets physiologiques et thérapeutiques de la spermine. | 182   |

|   | Pages |
|---|-------|
| Potain et Drouin. — Sur l'emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone et sur la transformation de ce gaz, à la température ordinaire, en acide carbonique | 495   |
| Pottevin — Sur la saccharification de l'amidon par l'amylase du malt.   | 601   |
| Pouget Sur les sulfoantimonites alcalins  | 594   |
| Purckner Préparation d'un phosphate ferrique soluble  | 342   |
| Raczkowski. — Voir Bordas et Raczkowski 417,  | 479   |
| Rapp. — Voir Buchner et Rapp 26, 81, 86, 128, Recoura. — Acides chromosulfochromiques. Chromosulfochro-   | 187   |
| mates alcalins  | 185   |
| - Action des sulfites alcalins sur les sels chromiques  | 446   |
| Renesse. — Huile de foie de morue iodo-ferrée   | 68    |
| veau  | 484   |
| Riche (Alf.). — Essais des bronzes monétaires   | 281   |
| du cyanure de potassium   | 398   |
| - La cirrhose des buveurs et le plâtrage  | 507   |
| Riegel. — Essai du sirop de framboises  | 588   |
| rique et de la chaux dans les eaux  | 283   |
| — Méthode de dosage des nitrites dans les eaux  | 575   |
| Rocques. — L'acide sulfureux dans les vins  | 605   |
| Ruggeri. — Voir Tortelli et Ruggeri 444,  | 519   |
| Saint-Martin (L. de). — Les inhalations de chloroforme déter-   |       |
| minent-elles la production d'oxyde de carbone dans le sang?   | 292   |
| Sayre. — Falsification de la rhubarbe   | 540   |
| Schneegans. — Sur la preparation de la tannaibine   | 24    |
| fleurs de bouillon blanc  | 583   |
| Schreiber. — Recherche de la kryofine dans l'urine  | 62    |
| Schulze. — Sur la présence de glutamine et d'un corps azoté   | 02    |
| nouvau, la ricidine, dans les pousses étiolées du ricin   | 107   |
| Schuyten Dosage du mercure dans les dissolutions de ses   | 73    |
| sels  | 250   |
| Simon. — Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire  | 135   |
| Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine   | 242   |
| Smith. — Action de l'acide nitrique sur le triphénylméthane.  | 347   |
| Stillman. — Action de l'acide nitrique sur l'aluminium  | 592   |

|   | akes |
|---|------|
| Tambach. — Essai de la tannalbine   | 24   |
| Telle. — Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné  | 165  |
| Thoms. — Sur la présence de la choline et de la trigonelline  |      |
| dans les semences de Strophantus et sur la préparation de la  |      |
| strophantine  |      |
| •   |      |
| Tortelli et Ruggeri. — Recherche de l'huile de coton dans les   |      |
| huiles comestibles  |      |
| Trabut. — La mélanose des mandarines  | 220  |
| Trillat. — Voir Adrian et Trillat 163, 225, 226,  | 27.2 |
| Valeur. — Quinones et hydroquinones   | 500  |
| Wehmer. — Sur de nouvelles moisissures donnant de l'acide citrique  |      |
| Yvon. — De l'emploi du carbure de calcium pour la préparation et le contrôle de pureté de l'alcool absolu | 100  |

# TABLE DES MATIÈRES

| Pages                            | Pages                                |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| Absorption cutanée de l'iode,    | Acides volatils (Dosage des)         |
| etc 435                          | des fermentations 479                |
| Académie de médecine. 48, 504    | Actions chimiques exercées           |
| Académie des sciences 142        | par l'effluve électrique 336, 395    |
| Acétone comme dissolvant. 349    | Agar-agar (Gelées à l') 367          |
| — (Fabrication de l'huile        | Air (Composition de l') en           |
| d') 138, 351                     | divers lieux 306                     |
| Acide citrique (Nouvelle ré-     | Alcaloïde dans les vins 323          |
| action de l') 487                | Alcaloïdes 428, 597                  |
| - citrique (Moisissures don-     | Alchimie aux États-Unis. XVII        |
| nant de l') 584                  | Alcool absolu 100                    |
| - métastannique substitué à      | - (Dénaturation de l'). 138,         |
| la potée d'étain 433             | 351, 352, 471, XX                    |
| - nitrique (Action de l') sur    | — (Déceptions du monopole            |
| le triphénylméthane 317          | de l') en Russie XXI                 |
| - nitrique (Action de l') sur    | — (Éclairage par l') VII             |
| l'aluminium 592                  | — (Influence de l') sur le           |
| - phénique dans les savons. 350  | travail musculaire XVIII             |
| - phosphorique (Réaction         | Alcooliques (Rapport sur             |
| de l') sur la glycérine 226      | les boissons) 498, XX1V              |
| - succinique (Dosage de l'). 417 | Alcoolisme expérimental chez         |
| - sulfureux dans les vins 605    | le chien                             |
| - sulfurique (Dosage de l')      | Aldéhydate d'ammoniaque. 135         |
| combiné 165                      | Aldéhyde (Réactif coloré de l'). 135 |
| - sulfurique (Dosage de l')      | Aldéhydes (Combinaisons de           |
| dans les eaux 283                | l'antipyrine avec les) 79            |
| — thymique 191                   | Aluminium substitué au cui-          |
| Acides chromosulfochromi-        | vre en électricité XVIII             |
| ques 185                         | — (Impuretés de l') et de ses        |
| - gras volatils (Production      | alliages 241                         |
| d')                              | — (Action de l'acide nitrique        |
| - tartrique et lactique (Do-     | sur l')                              |
| sage de l'acide succinique       | Amandes (Peptone des) dou-           |
| en présence des) 417             | ces 427                              |

| Pages                            | Pages                               |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| Amidon (Iodure d') 426           | Baucher et Dommergue.               |
| - (Saccharification de l') 601   | Traité pratique d'analyse           |
| — (Action de l'anhydride         | chimique et microbienne des         |
| sulfureux sur l') IV             | eaux d'alimentation 452             |
| Ammoniaque (Procédés pour        | - Becker. Manuel d'électro-         |
| caractériser l') dans une at-    | chimie et d'électrométallur-        |
| mosphère gazeuse 548             | 3   gie 564                         |
| <b>Ammoniaques</b> (Oxydation    | - Bocquillon - Limousin.            |
| des) composées par les fer-      | Formulaire des médica-              |
| ments du sol 256                 | ments nouveaux 263                  |
| Amylase du malt 609              | — Crinon. Revue des médi-           |
| Antifébrine (Microchimie de      | caments nouveaux 503                |
| 1')                              | — Dehérain. Les Plantes de          |
| Antimoine (Dosage de l') 118     | grande culture 313                  |
| Antipyrine (Action de l'iode     | — Duclaux. Traité de micro-         |
| sur l') 165                      | biologie 140                        |
| - (Combinaisons de l') avec      | — Dupuy. Essai de classifi-         |
| les aldéhydes 79                 | cation des médicaments chi-         |
| - (Dosage de l') 165             | miques organiques 611               |
| Antitoxines (Formation des). 34  | 7 — Fleurent. Manuel pratique       |
| Apothicaires (L'enseigne -       | d'analyse chimique appli-           |
| ment de la pharmacie au          | quée à l'examen des pro-            |
| Jardin des). 356, 406, 461, 513  | duits industriels et com-           |
| Arabes (Pierre à savon des). 5   | merciaux 41                         |
| Argent (Point de fusion de       | — Helfenberger Annalen 1897. 609    |
| 1') 239                          | 9 – Hugounenq. Précis de chi-       |
| Arsenic (Séparation et do-       | mie physiologique et patho-         |
| sage du plomb, du cuivre         | logique 40                          |
| et de l') 230                    |                                     |
| Ascite chyleuse (Liquide         | der Rindergalle und der             |
| d'une) 17                        |                                     |
| Aspidiote pernicieux XXII        | I   — — Praxis der Harnanalyse. 564 |
| Association générale des         | - Poulenc. Les nouveautés           |
| Pharmaciens X                    |                                     |
| Azote (Poids atomique de l'). 54 | 3 – Sidersky. Polarisation et       |
|                                  | saccharimétrie 611                  |
| Bacillus tartricus 9             | 7 — Tarif des douanes de            |
| Bétaine dans la guimauve 10      |                                     |
| Benzoate double de sodium        | — Sommaires. 45, 91, 142,           |
| et de caféine 61                 | 5   199, 265, 314, 354, 402, 453,   |
| Bibliographie. Annuaire des      | 503, 565, 612                       |
| eaux minérales 61                |                                     |
| - Barella. De l'alcoolisme 4     | _                                   |
| - Barillé. Sur le phosphate      | Biliaires (Pigments) 302            |
| bicalcique 4                     | i Blanchiment électrolytique. 443   |

| Pag                           | ges        | ļ I                           | ages |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|------|
| Botrytis cinerea (Oxydase     |            | Chloral (Action du) dans      |      |
|                               | 53         | l'organisme                   | 425  |
| Bouillon blanc (Sucre con-    |            | — (Décomposition du) par la   |      |
| tenu dans les fleurs de) 5    | 83         | potasse aqueuse               | 35   |
| Brome (Dosage du) et sa sé-   |            | Chloralose                    | ШХ   |
| paration d'avec le chlore 1   | 20         | Chlore (Brome séparé d'avec   |      |
| - (Séparation et dosage de    |            | le)                           | 120  |
| l'iode du) et du chlore 2     | 37         | - (Séparation et dosage de    |      |
| Bromoforme (Décomposition     | - 1        | l'iode, du brome et du)       | 237  |
| du) par la potasse aqueuse.   | 35         | Chlorbydrate de cocaine       | 59   |
| Bronzes (Essais des) moné-    | - [        | Chloroforme (Décomposition    |      |
| taires 2                      | 81         | du) par la potasse aqueuse.   | 35   |
|                               |            | — (Décomposition du) dans     |      |
| Caféine provenant des thés.   | ΚI         | l'organisme 36,               | 319  |
| Caoutchouc à Madagascar. XXI  | v          | - (Le) produit-il de l'oxyde  |      |
| Captol                        | 65         | de carbone dans le sang?      | 292  |
| Carbonate de zinc             | 73         | Chloroformée (Préparation de  |      |
| Carbone (Dosage du) uri-      | i          | l'eau)                        | 585  |
|                               | 99         | Chlorure de palladium pour    |      |
|                               | 43         | la recherche de l'oxyde de    |      |
|                               | 42         | carbone                       | 495  |
| Carbure de calcium (Action    | 1          | Cholestérines des végétaux    |      |
|                               | 70         | inférieurs                    | 372  |
| - de calcium pour la prépa-   | - 1        | Choline dans le Strophantus.  | 400  |
| ration et le contrôle de pu-  | - 1        | Chromiques (Action des sul-   |      |
| reté de l'alcool absolu 10    | 00         | fites alcalins sur les sels). | 446  |
| - de magnésium (Forma-        |            | Chromosulfochromates alca-    |      |
| tion du) 24                   | 40         | lins                          | 185  |
| Carbures (Préparation des).   | 70         | Cire d'abeilles de Tunisie    | 603  |
| - alcalins (Formation des)    | - 1        | Cirrhose des buveurs et plà-  |      |
| et des alcalino-terreux 2     | 40         | trage 447,                    | 507  |
| Carragaheen pour émul-        |            | Coagulation (Emploi de la)    |      |
| sionner l'huile de foie de    | - 1        | dans les travaux de labo-     |      |
| morue                         | 66         | ratoire                       | 346  |
| Caséine (Combinaisons iodées  | - 1        | Coca (Dangers des vins de). X | XIV  |
| de la)                        | 21         | Cocaine (Chlorhydrate de)     | 59   |
| - (Dosage de la) des laits    | 9          | — (Fabrication de la) aux     |      |
| Céruse (Fabrication de la) 48 | 84         | Indes                         | 558  |
| Chambre syndicale des pro-    | - 1        | - et sublimé pour injections  |      |
| duits chimiques de Paris. X   | u l        | hypodermiques                 | 368  |
| Châtel-Guyon (Analyse des     |            | Congres international d'hy-   | -    |
| eaux de) 59                   | 96         | giène et de démographie de    |      |
| Chaux vive                    | <b>1</b> 1 |                               | ХII  |
| - (Dosage de la) dans les     | Į          | Conserves (Huile d'olives     |      |
| eaux 28                       | 33         | dans les)                     | 139  |
|                               |            |                               |      |

| Pages                            | Pages                             |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| Conserves (Plomb dans les). 184  | Electriques (Aluminium            |
| Corps de santé militaire VII     | substitué au cuivre dans          |
| Cosine 109                       | les canalisations) XVIII          |
| Cristal (Polissage du) 434       | Electrolytique (Blanchi-          |
| Cuivre (Alliages de gluci-       | ment) 443                         |
| nium et de) 240                  | Émeraude (Traitement in-          |
| - (Séparation et dosage du       | dustriel de l') au four élec-     |
| plomb, du) et de l'arsenic . 230 | trique 550                        |
| Cuivreux (Sulfate) 122           | Emulsine dans les lichens 577     |
| Cyanure de mercure (Stérili-     | Enseignement de la pharma-        |
| sation des instruments de        | cie au Jardin des Apothi-         |
| chirurgie par le) 582            | caires 356, 406, 461, 515         |
| Cyanure de potassium (Fa-        | Essence de cèdre 194              |
| brication du) 398                | — de genièvre 193                 |
| Th ( 4                           | — de girofle 76                   |
| Défenses (Les) de l'organisme 38 | — de persil                       |
| Dénaturation de l'alcool. 138,   | — de romarin 193                  |
| 351, 352, 471, XX                | — de sabine 193                   |
| Désuintage (Eaux de) des         | — de santal 74, 332, 553          |
| laines 137, 351                  | — de sassafras 124                |
| Diazométhane 258                 | — de thym 190                     |
| Diplotaxis erucoïdes (Pro-       | Essences au point de vue          |
| priétés toxiques du) 16          | chimique et industriel. 74,       |
| Doctorat d'université 468        | 123, 190                          |
|                                  | (L'échaussement sulfuri -         |
| Eau (Approvisionnement de        | que appliqué à l'examen           |
| Paris en) II                     | des) 244                          |
| — chloroformée 585               | Étain (Acide métastannique        |
| Eaux (Dosage de l'acide sul-     | substitué à la potée d') 433      |
| furique dans les) 168, 283       | Exalgine (Microchimie de l'). 127 |
| - (Dosage des nitrites dans      | Exposition internationale des     |
| les) 575                         | produits industriels et ali-      |
| — (Température des) de           | mentaires à Prague XI             |
| l'océan Pacifique du Nord.       |                                   |
| XVIII                            |                                   |
| - de Châtel-Guyon 596            | Farines (Recherche de la          |
| - de désuintage des laines.      | sciure de bois dans les) 494      |
| 137, 351                         | Fer-blanc (Plomb dans le) 184     |
| - d'égout (Épuration des) 560    | Ferment des tartrates 97          |
| Eau-de-vie (Vieillissement       | Fermentation alcoolique sans      |
| des) de fruits V                 | cellules de levure. 26, 81,       |
| Éclairage par l'alcool VII       | 86, 128, 187                      |
| Electrique (Actions chimi-       | Fermentations (Dosage des         |
| ques exercées par l'ef-          | acides volatils des) 479          |
| fluve)                           | Ferments du sol 256               |

| ment du gentianose par les). 369 — d'olives dans les conser-<br>Formulaire . 367, 472, 568, 615 ves | 57<br>39<br>68<br>19 |
|---|----------------------|
| Formulaire 367, 472, 568, 615 ves   | <b>6</b> 8           |
| Formulaire 367, 472, 568, 615 ves   | <b>6</b> 8           |
|   |                      |
|   | 19                   |
| Huiles comestibles (Huile   | 19                   |
| Galac (Teinture de) réactif de coton dans les) 444, 5   |                      |
| des agents d'oxydation 569 — essentielles. V. Essences.   | -                    |
| Gaïacol (Comparaison du) et Hydrogène (Liquéfaction de  |                      |
|   | 41                   |
|   | 43                   |
|   | 38                   |
| Gelées à l'agar-agar 367  |                      |
| Gentiane (Matière gélati-   |                      |
| neuse de la racine de) 473 Internat en pharmacie. V,  |                      |
|   | 15                   |
|   | 01                   |
| — (Iodure de) 592   Iode (Absorption cutanée de   |                      |
|   | <b>3</b> 5           |
| Glutamine dans le ricin 107 - (Action de l') sur l'anti-  |                      |
|   | 61                   |
| ,   | 61                   |
| la)   |                      |
|   | 49                   |
| Glycérophosphate de fer - (Séparation et dosage de  |                      |
|   | 37                   |
| Glycérophosphates. 5, 163, Iodées (Combinaisons) de la  |                      |
|   | 21                   |
|   | 23                   |
| Graines (Vitalité des) VI lodoforme (Absorption cu-   |                      |
|   | 35                   |
|   | 23                   |
|   | 26                   |
| - d'éthyle (Absorption cu-  |                      |
|   | 35                   |
|   | 92                   |
| Hépatiques (Pigments) 589 — de tungstène 55   | 51                   |
|   | 75                   |
|   | 32                   |
| Huile d'acétone 138, 351  | -                    |
| — de croton 524   |                      |
|   | 52                   |
| gaheen pour émulsionner   |                      |
| 1')   |                      |
| — (Émulsions diverses d'). 67 Laines (Eaux de désuintage  |                      |
| —— iodo-ferrée  | 51                   |

| Pages                                 | Pages                             |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Lait (Dosage de la caséine du) 9      | Moisissures donnant de l'a-       |
| - coagulé par la chaleur 113          | cide citrique 584                 |
| - de vache transformé en              | Monétaires (Essais des            |
| lait de femme 114                     | bronzes) 281                      |
| - (Recherche du rocou dans            | Mycoderma vini 49                 |
| le)                                   |                                   |
| Leucomaines 428, 597                  | · ·                               |
| Levure (Fermentation alcoo-           | Naphtol camphré 472               |
| lique sans cellules de). 26,          | Nécrologie : Dragendorff 453      |
| 81, 86, 128, 187                      | Nickel (Raffinage du) en Amé-     |
| Lichens (Emulsine dans les) 577       | rique 310                         |
| Limonades (Conservation               | Nitrites (Dosage des) dans        |
| des)                                  | les eaux 575                      |
| Liquide d'une ascite chy-             |                                   |
| leuse 174                             |                                   |
| Liquides (Penicillium glau-           | Octroi (Solution des contes-      |
| cum dans les) pharmaceu-              | tations avec l') XXI              |
| tiques altérés 537                    | Or (Point de fusion de l'). 239   |
| Loi sur l'exercice de la phar-        | Organisme(Les défenses de l') 38  |
| macie XV, 389                         | Ouabaine 196, 601                 |
| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | Oxydase du Botrytis cinerea. 253  |
|                                       | — des raisins 250                 |
| Malt (Amylase du) 601                 | Oxydation des ammoniaques         |
| Mandarines (Mélanose des). 236        | composés par les ferments         |
| Manganèse (Minerais de) III           | du sol 256                        |
| — dans les plantes et les             | - (Teinture de gaïac, réactif     |
| terres végétales 307                  | des agents d') 569                |
| - (Fraude des vins blancs             | Oxyde de carbone dans le          |
| par le) 416                           | sang 292                          |
| Marques de fabrique phar-             | - de carbone contenu dans         |
| maceutiques XIII                      | l'air 343, 495                    |
| Médecins militaires VII               | Oxygène (Absorption de l')        |
| Mélanose des mandarines 236           | par le pyrogallate de potasse 485 |
| Mercure (Dosage du) 73                | Oxyptomaine 311                   |
| Mercureux (Transformation             | Ozone (Emplois de l') 544         |
| des sels) en sels mercuri-            | ,                                 |
| ques 427                              |                                   |
| Méthacétine (Microchimie              | Pacifique (Température des        |
| de la)                                | eaux de l'Océan) du Nord.         |
| Méthyléthylcétone 351                 | XVIII                             |
| Militaire (Corps de santé) VII        | Palmarès des prix de l'École      |
| - (Service pharmaceutique):           | de pharmacie de Paris 223-        |
| à l'étranger 273                      | Pancréatines (Activité des). 418  |
| Ministre du commerce (Ré-             | Paris (Approvisionnement de)      |
| ponse du) à M. Adrian XI              | en eau II                         |

| Pages                                   | Pages                           |
|---|---------------------------------|
| Pâtes alimentaires 328                  | Plomb (Recherche du) 72         |
| Pectine de la racine de gen-            | - (Séparation et dosage du),    |
| tiane 473                               | du cuivre et de l'arsenic. 230  |
| Penicillium glaucum dans les            | - dans les fers-blancs et les   |
| liquides pharmaceutiques                | conserves 184                   |
| altérés 537                             | Poids (Vérification des) et me- |
| Pepsine (Essai de la) 111, 493          | sures XV                        |
| Peptone desamandes douces. 427          | - atomiques (Récapitulation     |
| Percarbonates alcalins (Fa-             | des)                            |
| brication des) 308                      | Polissage du cristal 434        |
| Permanganate de potassium               | Potasse aqueuse (Décomposi-     |
| (Dosage du) 121                         | tion du chloroforme, du         |
| - de potasse (Vins blancs               | bromoforme et du chleral        |
| au) 321                                 | par la) 35                      |
| - alcalins (Fabrication des). 308       | Poudres de réglisse 304         |
| Persulfates alcalins (Fabri-            | Prix décernés aux lauréats      |
| cation des) 308                         | de l'École de pharmacie 223     |
| Pétrole 604. III, XVII                  | Protargol 63                    |
| solidifié VI                            | Ptomaines 428, 597              |
| Pharmaceutique (Service)                | Pyrocatéchine (Dérivés de       |
| militaire à l'étranger 273              | la)102                          |
| Pharmacie centrale de France            | Pyrogaliate de potasse (Ab-     |
| contre l'octroi et la régie. XXI        | sorption de l'oxygène par       |
| — centrale des hôpitaux.Con-            | le)                             |
| cours XI                                | ,                               |
| — (L'enseignement de la) au             |                                 |
| Jardin des Apothicaires,                | Quinones                        |
| 356, 406, 451, 515                      |                                 |
| Phamaciens militaires, 48,              |                                 |
| 95, 320, 520                            | Radiographie et radioscopie     |
| Phénacétine (Microchimie de             | dans les hôpitaux 330           |
| la) 127                                 | Raisins (Oxydase des) 250       |
| Phénylhydrazine (Réaction               | Rayons Rœntgen et la végé-      |
| colorée de la) 242                      | tation X                        |
| Phosphate ferrique soluble. 342         | Régie (Solution des contesta-   |
| Phosphoglycerates. Voir Gly-            | tions avec la) XXI              |
| cérophosphates                          | Réglisse (Analyse des pou-      |
| Phosphore organique 297                 | dres de) 304                    |
| Phosphures métalliques 546              | Rhubarbe (Falsification de      |
| Pigment des sables intesti-             | la) 540                         |
| naux 301                                | Ricidine dans le ricin 107      |
| Pigments biliaires 302                  | Ricin (Glutamine et ricidine    |
| — hépatiques des vertébrés. 589         | dans le) 107                    |
| Pipérenal                               | Rocou (Recherche du) dans       |
| <b>Plåtrage</b> des vins, 169, 447, 507 | le lait 286                     |

| Pages                              |                                   |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| Rotatoire (Pouvoir) du chlor-      | Strophantine (Préparation_        |
| hydrate de cocaîne 59              | de la) 400                        |
|                                    | Strophantus (Choline et tri-      |
|                                    | gonelline dans le) 400            |
| Sables intestinaux 301             | Sublimé et cocaine pour in-       |
| Saccharification de l'amidon. 601  | jections hypodermiques 368        |
| Salicylate de méthyle, 422, 435    | Suc gastrique (Dosage du) . 248   |
| Salitannol 25                      | Sucre dans les savons 350         |
| Salive (Analyse de) 12, 587        | - dans les fleurs de bouillon     |
| Sang (Oxyde de carbone dans        | blanc 583                         |
| le)                                | Sulfate cuivreux 122              |
| - (Dosage de la trypsine           | Sulfites alcalins (Action des)    |
| dans le) 539                       | sur les sels chromiques 446       |
| Santalol (Dosage du) 553           | Sulfoantimonites alcalins 594     |
| Savon (Pierre à) des Arabes. 57    | Sulfure de sodium (Analyse        |
| - au sable (Préparation du). IV    | du) brut 170                      |
| Savons (Dosage du sucre et         | Sulfureux (Action de l'anhy-      |
| de l'acide phénique dans           | dride) sur l'amidon IV            |
| les) 350                           |                                   |
| <b>Semoules</b>                    |                                   |
| Sirop de framboises (Essai du) 588 | Tannage électrique 604            |
| Société de pharmacie (Compte       | Tannalbine (Préparation de la) 24 |
| rendu des travaux de la),          | — (Essai de la) 24                |
| 149, 201                           | Tannins 194                       |
| - de pharmacie (Comptes            | Tannone 26                        |
| rendus de la), 91, 217, 315,       | Tartrates (Ferment des) 97        |
| 402, 511, 565, 612                 | Terres (Manganèse dans les) 307   |
| - de pharmacie (Liste des          | Tíol (Pierre à savon des Ara-     |
| membres de la) 454                 | bes) 57                           |
| — de pharmacie. Séance an-         | Thé (Déchets de) XI               |
| nuelle du 5 janvier, 143,          | Théobromine (Essai de la) 521     |
| 201, 265                           | — (Solubilité de la) 176          |
| — de thérapeutique (Comptes        | <b>Thèses</b> (Catalogue des) de  |
| rendus de la), 46, 93, 221,        | pharmacie IX                      |
| 271, 318, 364, 413, 518, 566, 614  | — présentées à la Société de      |
| <b>Sorbite</b> (Transformation de  | pharmacie 145, 265                |
| la) en sorbose 49                  | Thymol 191                        |
| Spécialités (Réglementation        | Trigonelline dans le Stro-        |
| de la vente des) XIII, XXIII       | phantus 400                       |
| Spermine 182                       | Triphénylméthane (Action          |
| Statistique citée par M. Lab-      | de l'acide nitrique sur le) 347   |
| bé XIX                             | Trypsine (Dosage de la) dans      |
| Stérilisation des instruments      | le sang 539                       |
| de chirurgie par le cyanure        | Tuberculose (Prophylaxie de       |
| de mercure 582                     | la)                               |

| 1  | ages | P   | ages |
|--|------|---|------|
| Tungstène (Iodure de)                                    | 551  | Vin de phosphoglycérate de                              | 7    |
| Tyrosine, vaccin du venin                                |      | fer   | 568  |
| de vípère  | 197  | Vinification  | 250  |
| Uréomètre à eau  | 52   | Vins (Falsification des)                                | 321  |
| Urinaire (Dosage du carbone)                             | 299  | - (Acide sulfureux dans les)                            | 605  |
| - (Comparaison du gaïacol                                |      | - (Glycérine dans les)                                  | 350  |
| et de ses éthers par leur<br>élimination)                | 172  | — (Plåtrage des) 169, 447,     — (Principe alcaloidique | 507  |
| Urine (Kryofine dans l')                                 | 62   | dans les)   | 323  |
| Urines (Dosage de l'acidité                              |      | - blancs préparés avec des                              |      |
| des)   | 116  | raisins rouges  | 312  |
|  |      | de potasse  | 321  |
| Vanille (Préparation de la).                             | 556  | manganèse   | 110  |
| Vanilline  |      |   | 416  |
| Variétés 48, 95, 142, 223, 272, 320, 367, 416, 471, 520, |      | Vipėre (Tyrosine, vaccin du<br>venin de)                | 197  |
| 568,   | 615  |   |      |
| Vératrols  | 103  | Zinc (Carbonate de)                                     | 73   |
| sures  | XV   |   |      |

Gravures dans le texte, pages 54, 283, 376, 377, 533, 535.

Le Grisoumètre par M. N. Gréhant. — J'ai beaucoup perfectionné cet instrument qui a été inventé par M. Coquillon.

L'oxyde de carbone fait encore plus de victimes que le grisou, d'où l'importance des recherches qui m'ont permis de découvrir la loi d'absorption de l'oxyde de carbone par le sang d'un animal vivant.

J'ai fait respirer pendant une demi-heure à un chien un mélange d'air et d'oxyde de carbone titré à 1 p. 1.000; 100 litres d'air renfermaient 100 centimètres cubes d'oxyde de carbone pur; pour préparer ce mélange titré, j'emploie le gazomètre à rainure de M. de Saint-Martin; on trouve que 100 centimètres cubes de sang de l'animal qui a respiré pendant une demi-heure, introduits dans le vide de la pompe à mercure et traités par l'acide acétique qui convertit l'hémoglobine en hématine, laissent dégager des gaz qui sont analysés au grisoumètre et qui renferment 5°,5 d'oxyde de carbone.

Si l'on fait respirer à l'animal, le lendemain, un mélange à 1/2.000, on trouve dans 100 centimètres cubes de sang, 2°,7 d'oxyde de carbone; dans un mélange à 1/4.000, 1°,35; dans un mélange à 1/10.000, 0°,55.

Il y a donc proportionnalité exacte entre le volume d'oxyde de carbone que l'on trouve dans le sang et celui qui existe dans l'air, mais notre liquide nourricier est un puissant condensateur d'oxyde de carbone.

Si, au lieu de faire respirer à un animal de l'oxyde de carbone mélangé avec l'air pendant une demi-heure, on le fait respirer plus longtemps, la proportion de l'oxyde de carbone dans le sang augmente beaucoup.

Chez un chien qui respirait un mélange à 1/1.000, 100 centimètres cubes de saug renfermaient :

Au bout d'une heure, 8°c,3 d'oxyde de carbone;

Au bout de deux heures, 10 centimètres cubes;

Au bout de trois heures, 18cc,3.

Cette proportion, de 18cc, 3, est déjà très dangereuse; elle serait certainement mortelle chez l'homme, surtout pendant le sommeil.

Rien n'est plus fréquent que l'empoisonnement des hommes par l'oxyde de carbone.

Ce ne sont pas seulement les pauvres qui se chaussent avec des appareils désectueux dans lesquels les produits de la combustion, au lieu de se dégager dans la cheminée, resluent par en bas dans l'air qu'ils respirent, qui sont exposés aux accidents causés par la vapeur de charbon, c'est-à-dire par l'oxyde de carbone, ce sont aussi les riches.

M. et M., au mois de décembre 1896 ont été pris dans la journée de nausées, de vomissements, de faiblesse musculaire, de violents maux de tête; [le médecin appelé diagnostiqua un empoisonnement aigu par l'oxyde de carbone causé par l'air chaud d'un calorifère de cave, et il ordonna à ses clients d'aller immédiatement habiter un hôtel du voisinage. Des experts médecins, des experts architectes furent nommés: un médecin expert me pria d'intervenir et d'étudier expérimentalement la question.

Je fis allumer le calorifère de cave en demandant d'élever le plus possible la température de l'air des appartements, et après deux jours de chaustage intense jour et nuit, je fis prendre au niveau d'une bouche de chaleur, dans un grand sac de caoutchouc, 300 litres d'air que j'analysai dans mon laboratoire : j'y trouvai trois fois plus d'acide carbonique que dans l'air pur, un millième environ; mais ayant fait respirer l'air du sac à un chien pendant une demi-heure, je n'ai pas trouvé dans le sang la moindre trace d'oxyde de carbone.

Ce résultat négatif a fait abandonner toute idée de procès et les choses se sont arrangées à l'amiable.

Toutefois, un autre accident, survenu chez un médecin de mes amis, et qui ne pouvait être attribué qu'à un calorifère de cave, m'a fourni un résultat positif : j'ai trouvé au niveau d'une bouche de chaleur de l'air renfermant 1/2.000 d'oxyde de carbone, proportion qui est loin d'être négligeable.

Une longue série de recherches entreprises sous les auspices du Conseil municipal de Paris, qui a bien voulu voter en ma faveur une allocation spéciale, ce dont je lui suis très reconnaissant, m'a conduit à découvrir un fait important : c'est que la surface extérieure de la fonte portée avrouge décompose l'acide carbonique de l'air ambiant et le réduit en oxyde de carbone; j

installé dans une salle de mon laboratoire un poèle dit le corps de garde, que j'ai fait entourer d'un cylindre de tôle muni d'une tubulure supérieure: en faisant passer autour du poèle porté au rouge un courant d'air chargé d'acide carbonique, j'ai pu empoisonner un animal astreint à respirer les gaz refroidis, qui est mort avec le sang oxycarboné (1).

Il faut donc, à l'avenir, éviter de chauffer les poèles jusqu'au rouge, ou il faut élablir un dispositif très simple qui permette de rejeter au dehors l'air qui circule autour des parois rouges.

Voici un résumé des expériences que j'ai faites sur ce gaz :

Un mélange d'acétylène et d'air contenant 40 p. 100 de carbure et 21 p. 100 d'oxygène produit de l'agitation chez un chien qui le respire; l'animal meurt au bout de 51 minutes; il faut donc une très forte dose d'acétylène pour empoisonner un animal.

J'ai composé une série de mélanges d'acétylène et d'air que j'ai comparés à des mélanges de gaz d'éclairage et d'air; l'inflammation avait lieu à l'aide d'un fil de platine porté au rouge :

| Acétylène. | Air. | Acétylène.                    | Gaz. | Air. | Gas d'éclairage.               |
|------------|------|-------------------------------|------|------|--------------------------------|
| 1          | 1    | Brûle, flamme fuligineuse     |      | 1    | ne brûle pas.                  |
| 1          | 3    | Détonation                    |      | 2    |                                |
|            |      | Dépôt de charbon              | 1    | 3    | détonation.                    |
| 1          | 5    | Forte détonation              |      | - 5  | forte détonation.              |
| 1          | 7    | Très forte délonation         |      | 7    | détonation un peu moins forte. |
| 1          | 9    | Tube brisé                    | 1    | 11   | faible détonation.             |
| 1          | 14   | Détonation moins forte        | 1    | 12   | plus d'inflammation.           |
| 1          | 20   | Inflammation sans détonation. |      |      | •                              |
| 4          | 25   | _                             |      |      |                                |

La flamme de l'acétylène est très éclairante, il faut protéger les yeux qui sont trop vivement impressionnés par son éclat.

A propos de l'approvisionnement de Paris en eau (2).— M. A. Gadaud, rapporteur de cette question à la Chambes des députés, laisse entendre qu'après avoir capté les eaux du Loing et du Lunain, la ville de Paris se verra bientôt amenée à réclamer l'expropriation d'autres sources.

Où ira-t-elle porter son choix? Sera-ce sur le Loiret ou sur quelque autre cours d'eau? On me sait; mais ce qui semble certain, c'est que si l'on continue à appliquer le système des petils paquets, toutes les vallées dans un rayon grandissant autour de Paris, seront successivement desséchées pour alimenter d'eau la capitale.

 M. Cadaud dit cependant qu'il a été question de puiser 17 millions de mètres cubes d'eau pur jour dans le lac de Neuchâtel; mais la dépense de 300 à 400 millions lui paraît trop élerée.

Cependant il oublie de parler de la quantité de force utilisable à Paris et sur le parcours que donnerait ce travail.

Ce n'est cependant pas une quantité négligeable.

La différence de niveau entre le lac de Neuchâtel et la Seine à Paris est de 404 mètres. Pour 17 millions de mètres cubes, cela donne 6.868 milliards de kilogrammètres ou 1.059.000 chevaux-vapeur disponibles.

En admettant une perte de force de 25 p. 100, il resterait encore 791.000 chevaux utilisables. Si l'on doit se servir pour l'alimentation de Paris du quart des 17 millions de mètres cubes soit 4.250.000 mètres cubes ou sept à huit fois sa consommation actuelle et qu'on les mette dans des réservoirs à 100 mètres au-dessus du niveau de la Seine, il resterait encore 741.000 chevaux.

Comme le cheval-vapeur exige pour sa production environ un kilogramme de charbon par heure, ou 24 par jour, et que ce charbon coûte 15 francs les 1.000 kilogrammes, on trouverait donc la une force équivalente à celle que produiraient 6.491.160 tonnes de charbon par an. 00 97.367.400 francs.

Quoique les turbines hydrauliques exigent pour leur installation et leur entretien bien moias de frais que les machines à vapeur, vous jugerez que je compte trop sur des clients disposés à user d'une si grande force.

Diminuez des trois quarts si vous le voulez le prix du cheval-vapeur, cela ferait encort 24.300.000 francs par an, ce qui est bien plus que suffisant pour amortir les frais de premier établissement.

On procurerait ainsi aux industries électriques naissantes la force à bon marché dont elles out besoin, et qui leur donnerait un essor considérable.

Je ne compte pas le grand bénéfice que procurerait à la salubrité de Paris le déversement d'une si énorme quantité d'eau pure, dans la capitale et dans la Seine.

<sup>(1)</sup> H. Sainte-Claire Leville, le géréral Morin ont fait, il y a longtemps (déjà, des expériences conclusates de cet ordre.

<sup>(2)</sup> Rev. scientif. 18 septembre.

## RENSEIGNEMENTS

Les minerais de manganèse. — D'après une récente statistique, le poids total de manganèse extrait annuellement dans le monde entier est d'environ 500.000 tonnes. Près de la moitié de ce total, 240.181 tonnes, viennent de la Russie, principalement da Caucase.

Les principaux producteurs qui viennent ensuite sont l'Allemagne (41.000 tonnes), la France (30.385 tonnes), le Chili et la Colombie (ensemble 20.900 tonnes), le Japon (16.000 tonnes), l'Inde (15.800 tonnes), la Turquie (15.000 tonnes), la Bosnie (12.500 tonnes), enfin la Suède (3.000 tonnes).

L'île de Cuba, dont la partie sud-est est très riche en minerais de manganèse, en a exporté autrefois jusqu'à 22.000 tonnes. Suivant Geological Survey, l'exploitation, presque complètement arrêtée depuis l'insurrection, ne donnait, en 1895, que 1.394 tonnes.

La production du pétrole. — Voici, d'après le Bulletin de statistique et de législation comparée, quelles sont les quantités qu'on a extraites dans les dernières années des principaux centres de production. Ces statistiques se rapportent, pour la plupart, à l'année 1895; quelques-unes seulement ont trait à l'année 1894.

D'après ce travail, la Prusse a produit 1.600 tonnes dont la valeur sur place était estimée 229.000 francs; les autres pays d'Allemagne, 15.400 tonnes estimées 955.000 francs; la Hongrie (et Croatie-Slavonie), 111,900 tonnes valant 8.066.000 francs; l'Italie, 3.600 tonnes estimées 930.000 francs; les Indes et possessions anglaises en Asie, 41.000 tonnes en 1894; le Japon, 13.000 tonnes en 1853. Le Canada a produit 103.000 tonnes estimées 6.222.000 francs. A côté de ces pays, la Russie et les États-Unis conservent la supériorité que nous avons déjà signalée. La production des États-Unis atteint, en 1865, 8.191.000 tonnes évaluées, sur place, à la somme énorme des 298.841.000 francs, ce qui met le prix moyen de la tonne à 36 fr. 48. La production russe, qui était de 4.798.000 tonnes en 1892, est de 4 millions 880 000 tonnes en 1894.

La Russie et surtout les États-Unis sont les grands fournisseurs de pétrole du monde. Voici, pour ce qui concerne la France, comment ses achats se répartissent entre ces deux pays. Si l'on considère les chiffres du commerce général pour 1896, c'est-à-dire les quantités arrivées, on voit que la France a reçu, en huiles brutes de pétrole et de schiste (les tableaux des douanes ne font pas de distinction), de Russie, 34.602.536 kilos et des États-Unis, 239.909.521 kilos. Les quantités d'huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste reçues de ces deux pays ont atteint, en 1896, 44.788 hectolitres pour la Russie et 239.281 hectolitres pour les États-Unis. La France a reçu, en outre de Russie, 33.467.275 kilos d'huiles lourdes et résidus de pétrole et 21 millions 962.477 kilos d'autres pays.

Au point de vue de la valeur des quantités livrées à la consommation, on trouve pour les huiles brutes de pétrole et de schiste, pour l'année 1896, 29.356.328 francs, au lieu de 29.491.044 francs pour 1895. La valeur des quantités d'huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste livrées à la consommation est bien moindre, elle n'atteint que 4.840 772 francs.

La quantité considérable d'huile brute de pétrole introduite en France indique que l'opération du raffinage est surtout pratiquée au lieu de consommation, et en effet, bien qu'il existe d'énormes raffineries de pétrole aux États-Unis, la France en possède un certain nombre. Le raffinage du pétrole donne les résultats suivants: l'éther de pétrole; l'essence minérale qui sert à l'éclairage, mais qu'on ne peut employer que dans les lampes à éponge, en raison du danger que présenterait la présence d'une certaine quantité de ce liquide dans la lampe; l'huile lampante appelér vulgairement pétrole; l'huile lourde; la puraffine; des gaudrons; du coke de pétrole; et enfir

la vascline, substance molle et onctueuse, aujourd'hui aussi connue que la parassne et sort employée à des usages très divers.

Préparation du savon au sable (1). — Le savon au sable sert au récurage de l'étain et du fer-blanc ainsi qu'au nettoyage des tables de bois, de marbre et enfin à entretenir à l'état de propreté les éviers, dallages et pierres de foyer. C'est un excellent savon pour tous ceux qui travaillent au feu, au fer, à la forge, etc., il enlève promptement les maculatures produites par la suie, sans qu'il puisse avoir d'action sur la peau.

D'après Moride, on le prépare au moyen d'un simple savon d'empâtage en employant:

| Huile de coprah                           | 100 kilogrammes. |
|---|------------------|
| Lessive de soude éaustique à 22° B        | 160 —            |
| Solution de carbonate de potasse à 25° B  |                  |
| Solution de chlorure de potassium à 13° B |                  |
| Sel de soude Solvay, 90°/92°              | ·20 —            |

Ce savon est mis à sécher, coupé en copeaux, puis fondu avec le moins d'eau possible, dans une chaudière à double fond, chauffée par la vapeur.

La pâte étant très liquide, on introduit en chaudière du sable blanc fin, et on opère un brassage énergique de la masse à l'aide d'un mélangeur mécanique.

Lorsque l'homogénéité est parfaite, on coule aussitôt dans des moules, où la solidification s'opère rapidement.

Le journal « Les corps gras industriels » donne d'après le Seifensieder-Zeitung le mode de préparation suivant : saponifier 100 kilogrammes huile de coco avec 180 kilogrammes de lessire caustique à 20° B., dès que la cuite est arrivée à clair, couper avec un peu d'eau salée et, si la pâte est trop molle, ajouter 1 à 2 kilogrammes de carbonate de sodium sec.

Touvrir la chaudière pendant quelques houres, puis écumer la surface de la cuite et couler en mise.

Entre temps, peser 60 à 80 kilogrammes de sable fin sec. Pendant qu'un ouvrier rable le savon dans la mise, on y projette par portion le sable et l'on continue à rabler jusqu'à ce que le savon commence à se refroidir suffisamment pour qu'il ne soit plus possible de brasser la masse de savon.

Action de l'anhydride sulfureux sur l'amidon. — M. Albert Bergé a fait, à la section de chimie biologique de l'Association belge des chimistes une communication fort intéressante relative à l'action de l'anhydride sulfureux sur l'amidon.

Lorsqu'on met de l'amidon sec en présence d'anhydride sulfureux liquéfié à une température inférieure à 0°, l'amidon s'imprègne uniquement du liquide, mais l'action est purement physique, car l'amidon débarrassé de l'acide est absolument semblable à celui qui n'a pas été soumis à l'opération.

Mais en élevant la température, soit en opérant en vase clos, soit en faisant passer un courant de gaz dans la masse d'amidon chauffée, il y a transformation en amidon soluble, puis en destrine, qui est complète entre 135 et 140°. A une température supérieure à 140° le produit jamirait. En ne dépassant pas 115°, il ne se forme que très peu de dextrine et l'amidon se convertit en amidon soluble. Lorsqu'on opère sur des produits parfaitement privés d'eau, il n'y a jamais production de glucose; mais il s'en forme en présence de l'humidité.

On sait qu'il est difficile de fabriquer de la dextrine privée de glucose, or, par l'action de l'anhydride sulfureux parfaitement sec sur l'amidon anhydre, on peut arriver à un résultat industriel. M. Albert Bergé a obtenu de la dextrine ne renfermant que des quantités inférieures à 0,10 p. 400 de glucose en chauffant à 140° de l'amidon anhydre en présence d'acide sulfureux également anhydre. Pour réaliser ces conditions, il a d'un côté chauffé l'amidon à 120° pendant six heures de l'autre fait passer lentement dans de l'acide sulfurique à 66° le gaz sulfureux provenant d'un cylindre d'anhydride liquéfié.

<sup>(1)</sup> Rev. de Chim. industr., 8 octobre 1897.

# RENSEIGNEMENTS

Concours pour la nomination aux places d'élèves internes en pharmacie vacantes au 1er juillet 1898 dans les hôpitaux et hospices civils de Paris. — Le lundi 14 mars 1898, à deux heures précises, il sera ouvert dans l'amphithéâtre de la pharmacie centrale de l'administration de l'Assistance publique à Paris, quai de la Tournelle, 47, un concours pour la nomination aux places d'élèves internes en pharmacie qui seront vacantes dans les hôpitaux et hospices au 1er juillet 1898.

Les élèves qui désireront prendre part à ce concours seront admis à se faire inscrire au secrétariat général de l'administration, tous les jours, les dimanches et sêtes exceptés, de onze houres à trois heures, depuis le mardi 1<sup>ex</sup> sévrier jusqu'au lundi 28 du même mois inclusivement.

Le vieillissement des eaux-de-vie de fruits; par M. Ed. Crouzel, ex-préparateur de la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Bordeaux, pharmacien à la Réole (1). — Chacun sait que l'eau-de-vie provenant de la distillation du jus fermenté des fruits secs (raisins, pommes, prunes, poires, etc.) acquiert en vieillissant certaines propriétés qui la font rechercher des consommateurs. Ces propriétés sont dues à la formation du bouquet constitué par des éthers et des huiles essentielles. Les éthers se produisent aux dépens de l'alcool par l'action sur celui-ci de certains acides volatifs ou fixes, préexistant dans les fruits ou ayant pris naissance pendant la fermentation alcoolique. Quant aux éthers tanniques, ils se forment pendant la fermentation et aussi par suite de l'action sur l'alcool du tannin des futailles.

Je me suis proposé dans ce travail de déterminer l'action des rayons solaires et de la chaleur dans les modifications chimiques (vieillissement) qui se produisent dans l'eau-de-vie.

J'ai placé un échantillon d'eau-de-vie à 60° dans un endroit à température peu variable (une cave) et deux autres échantillons du même liquide dans une cage en fil de fer suspendue à un mur exposé au midi; l'un des deux flacons était enveloppé d'un papier opaque interceptant les rayons solaires et l'autre était libre de toute enveloppe. Pour procéder au dosage du bouquet des trois flacons, j'ai ramené l'eau-de-vie à 10° par addition d'eau distillée. J'ai isolé le bouquet au moyen de l'éther sulfurique par l'évaporation spontanée de celui-ci dans un tube gradué de très petit calibre.

J'ai constaté que l'échantillon provenant du flacon exposé à la lumière solaire, sans enveloppe, renfermait la plus forte proportion du bouquet. L'échantillon du flacon enveloppé et placé dans les mêmes conditions de température venait après; le flacon de la cave fermait la série descendante. Les proportions respective étaient 1, — 0,9, — 0,65.

Je dois dire, bien que ce moyen d'investigation et d'appréciation soit d'une valeur très discutable, que l'échantillon placé dans une demi-obscurité est le plus agréable. Cette différence semblerait témoigner de la violence plus grande des réactions effectuées sous l'action de la chaleur et de la lumière, mais il n'en est pas moins manifeste que ces derniers agents influent réellement sur la production du bouquet.

Cos phénomènes qui, du moins à ma connaissance, n'avaient pas encore été étudiés, pouvaient être prévus par induction, en s'appuyant sur les faits d'ordre chimique observés déjà dans des circonstances analogues. L'industrie pourrait, je crois, tirer parti de ces observations pour donner rapidement à l'eau-do-vie les qualités qu'on laissait jusqu'ici au temps le soin de produire, avec, comme résultat, des capitaux importants immobilisés et une perte très considérable de matière par le fait de l'évaporation dans les futailles.

<sup>(1)</sup> Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux.

Voici un mode opératoire, basé sur les résultats de mes expériences qu'on pourrait adopter, dans la pratique, dans ses grandes lignes, en lui faisant subir les modifications indiquées par les nécessitées industrielles.

Employer des fûts en verre blanc exposés à la lumière solaire, maintenus à une température voisine de 40°, remplis d'eau-de-vio, dans lesquels on aurait introduit, par compression, de l'air, ou mieux de l'oxygène. Imprimer à ces fûts des mouvements rotatoires rapides au moyen de méta-

nismes appropriés.

De cette façon les réactions chimiques (éthérisation, oxydation, etc.) produisant le vieillissement, seraient mises directement sous l'influence des principales causes qui les produisent (chaleur, rayons solaires), mouvement facilitant des contacts réitérés des molécules liquides et de

l'oxygène.

N. B. — Le séjour de l'eau-de-vie dans le bois est indispensable pour obtenir la coloration, la production des éthers tanniques et la dissolution de l'extractif de bois. Mais ce séjour, trop prolongé, amène l'abaissement du degré par déperdition de l'alcool qui entraîne la plus grande partie du bouquet. Dans ce cas et contraîrement à ce qu'on admet, en général, il ne reste qu'une sorte de teinture de bois presque sans valeur.

Pètrole solidifié. — M. Jos Kohlendorfer a imaginé le procédé suivant pour transformer les résidus de pétrole en un produit solide de manutention facile propre à servir de combustible économique. Voici, d'après Gluckauf, comment on le prépare: On fait chauffer à l'abri de l'air ou avec de la vapeur surchauffée dix parties de lessive de soude et dix parties d'une matière grasse, par exemple, du suif, de l'huile de palme, etc., et on y ajoute quatre-vingts parties de pétrole. On chauffe pendant une heure à une température inférieure au point d'ébullition du pétrole; de grandes quantités d'huile volatile sont fixées dans la saponification; après refroidissement, la masse a la consistance du suif solide. On peut aussi y incorporer du poussier du charbon, des copeaux, des halayures. Si l'on désire des produits moins consistants, on remplacera la graisse par de la résine. On obtient ainsi des produits contenant plus de 90 p. 100 de matière combustible et moins de 5 p. 100 de résidu fixe.

La vitalité des graines (1). — A propos des expériences récentes faites sur la résistance des graines à l'action des grands froids, M. Brown signale dans Nature deux travaux importants sur la question.

Le premier, dù à M. Kochs, remonte à 1890; il fut publié dans le Biologisches Centralblatt et l'auteur y établit que des graines séchées, placées pendant plusieurs mois dans le vide d'un tube de Geissler, n'émettent pas une quantité d'acide carbonique ou d'azote appréciable par l'examen spectroscopique du contenu du tube, circonstance qui exclut toute idée d'évolution gazeuse par « respiration intermoléculaire ».

Le second est une communication de M. Giglioli qui examina des graines de Medicago Satira placées dans des conditions déterminées, d'une façon continue pendant une période de plus de seize années et constata que certaines graines conservaient leur vitalité même dans une atmosphère d'azole, de chlore, d'hydrogène, d'hydrogène arsénié ou d'acide nitreux; la simple immersion pendant la même période de seize ans, dans l'alcool concentré ou dans une solution alcoulique de chlorure de mercure, laisse un grand nombre de graines susceptibles de germination.

M. Giglioli ajoutait d'ailleurs que ses expériences le portaient à croire que la vitalité latente pouvait durer indéfiniment, pourvu que les précautions soient prises pour empêcher tout échange avec le milieu ambiant. «Il y a des raisons de croire maintenant, écrivait-il, que la matière vivante peut exister dans un état complètement passif, sans aucun changement chimique et qu'elle peut conserver ses propriétés spéciales pendant un temps indéfini, comme c'est le cas pour les minoraux et toute la matière inanimée. » M. Giglioli concluait à la possibilité d'une origine extra-lerrestre de la vie sur la terre par l'intermédiaire de météorites.

<sup>(1)</sup> Rerue scientifique, 22 janvier 1898.

Le corps de santé militaire en France et en Allemagne (1). — La situation du service de santé militaire en France devient de plus en plus critique.

Depuis 1888, une réduction de trente-quatre médecins a été effectuée sur l'effectif des officiers du corps de santé, alors que le cadre fixé par la loi du 16 mars 1882, et qui n'a jamais été atteint, serait à poine suffisant pour parer aux exigences du service, tant sur le pied de paix qu'en cas de mobilisation.

Malgré toutes les promesses faites par les divers ministres de la guerre pour remédier à cette situation, il n'y sera apporté aucune modification, les ressources budgétaires, paraît-il, ne le permettant pas.

M. Noël, dans le Bulletin médical, montre que si l'on fait peu de cas en France du service de santé et de son personnel, de toutes parts, à l'étranger, on s'occupe d'améliorer ce service.

En Angleterre, une délégation constituée par les sommités du corps médical militaire a été autorisée à exposer, en haut lieu, les doléances de la corporation.

En Italie, on s'occupe de réorganiser les compagnies de santé.

L'effort le plus considérable vient d'être fait en Allemagne: l'effectif des médecins militaires sera dorénavant de 1.630 en Prusse, 245 en Bavière, 142 en Saxe, 86 en Wurtemberg; soit un total de 2.103.

En France, l'effectif théorique des médecins militaires est de 1.300, mais il faut en défalquer les vacances réglementées par mesure budgétaire parmi les majors de première classe et les principaux de première classe.

La comparaison entre les effectifs des médecins, dans ces deux armées, suffit pour juger dans quelles conditions précaires le service de santé doit fonctionner dans notre pays, surtout si l'on songe aux prélèvements opérés sur notre corps de santé pour faire face aux besoins des troupes qui expéditionnent dans nos colonies. Elle suffit aussi pour mettre en pleine évidence le parti pris auquel obéit le ministre en repoussant les demandes de la commission du budget.

Ainsi que le remarque avec raison le *Progrès militaire*, les chefs de l'armée se placeut en France et en Allemagne à des points de vue différents pour apprécier le rôle des médecins militaires:

« En Allemagne, on sait, parce que le bon sens l'indique, comme l'expérience l'a démontré, que le service de santé militaire a pour mission essentielle la conservation des effectifs. En France, on a l'habitude de n'envisager dans le médecin militaire que son rôle de praticien auprès de l'homme malade, rôle très important assurément, qui necessite de vastes connaissances, mais rôle moins essentiel que celui d'hygiéniste toujours à l'affût des causes morbides pouvant amener les épidémies dans les centres militaires, et surtout pour conseiller, en temps opportun, au commandement, les mesures propres à fortifier les hommes et à prévenir les maladies. »

Si cette situation continue, les garanties de bon fonctionnement que toute famille est en droit d'exiger quand il s'agit de la santé de ses enfants auront bientôt cessé d'exister dans notre armée.

La question de l'éclairage par l'alcool en Allemagne (2). — La quantité d'alcool dénaturé, employée en novembre dernier, s'élève, d'après la statistique officielle allemande, à 79.281 hectolitres. Ce chiffre accuse une nouvelle augmentation due au développement de l'éclairage par l'alcool. Si nous établissons la moyenne générale par mille habitants, nous trouvons qu'elle ressort à 129 litres; mais, en réalité, la consommation moyenne atteint, dans certaines régions, le chiffre de 275 litres, tandis qu'elle ne dépasse pas quatre litres dans d'autres parties de l'Empire. Cet écart souligne les chances d'extension du nouveau débouché.

Les principales difficultés que rencontre, en Allemagne, la généralisation de l'éclairage par l'alcool résultent de la cherté relative de ce produit, du manque d'uniformité et de l'instabilité du prix de vente, et enfin de l'imperfection des nouvelles lampes à alcool.

<sup>(1)</sup> Revue scientifique, 15 janvier 1898.

<sup>(2)</sup> La distillerie française.

A Berlin, les prix actuels sont de 22 pfennigs pour l'alcool à 36° et de 27 pfennigs pour l'alcool à 96°. Dans d'autres localités, ces prix varient entre 30 et 60 pfennigs. Ces différences tiennent, d'une part, aux frais de transport très élevés en Allemagne, où l'alcool dénaturé est assimilé aux alcools de consommation. Nous avons parlé, l'année dernière, d'une pétition demandant la réduction des tarifs de transport; la question, toujours en suspens, a soulevé depuis de vives profestations dans l'Ouest, où les distillateurs craignent la concurrence de l'alcool de pommes de terre. Les prix de détail sont aussi influencés par le bénéfice des intermédiaires. Pour réaliser l'uniformité des prix, on a émis, de différents côtés, le principe de la vente par l'État de l'alcool dénaturé.

L'imperfection des lampes actuelles s'explique; elle tient à la nouveauté du problème. Les constructeurs se chargeront de combler cette lacune. En attendant la solution pratique, on cherche à utiliser l'alcool comme matière éclairante, sans le concours des manchons à incandescence. Des recherches ont été faites récemment sur l'efficacité de certains carbures d'hydrogène tirés du goudron de houille, tels que benzine, xylène, cumène, naphtaline. Les résultats furent négatifs pour l'alcool à faible degré, dans lequel la dissolution de ces produits est incomplète; le pouvoir éclairant du métange fut sensiblement înférieur à celui du pétrole. Dans l'alcool à 96°, certaines carbures ont donné d'excellents résultats; le plus recommandable paraît être la bennie qui, métangée dans la proportion de 25 p. 100, donne à la lumière un éclat que ne possède pas la fiamme du pétrole. Enfin, ces expériences ont fait ressortir que l'addition à l'alcool de certains carbures d'hydrogène réduit la consommation des lampes à incandescence dans la mesure de prix de revient des diverses sources de lumière. Nous avons modifié ce tableau en prenant pour bases les prix pratiqués en France et rapportant le coût de chaque mode d'éclairage à celui des lampes à alcool.

| AI BANT                | CONSOMMATION<br>par heure               | CRALEUR DÉGAGES  |  | PRIX  |   | RECRE<br>RECYCHO<br>TARO<br>L celuí<br>col.  |
|------------------------|---|--|--|---|---|--|
| Pouvoir éci.<br>Pougie |   | par unité  | totale   | de l'anité  | Dépense<br>par<br>heure   | COUT PAR I   |
| 30                     | 339 litres                              |  | 1.995  |   | 0.085   | 0.083  |
| 20                     | 200 —                                   |  | 1.000  | 1 m. cube   | 0.05  | 0.075  |
|                        | 408 —                                   | 5.000 calories   | 2.013  | = 0.25  | 0.102   | 0.027  |
| 50                     | 100 —                                   | ·<br>}   | 500  |   | 0.025   | 0.013  |
| 30                     | 0.057                                   | 1 kilo alcoel ==<br>7.000 c.   | 318  | 0.60 le litre   | 0 084   | 0.031  |
| 30                     | 0.1077                                  | 11.000 •   | 980  | 0 50 —  | 0.053   | 0.053  |
|                        | i                                       | 1 kilo = 12.000  | 550<br>534   | 0.50 —<br>0.90 0/0 lit.   | 0 025<br>0.072  | 0.019<br>0.036   |
| 16                     | acétylène<br>48 watt                    | _  |  | 0.75 0/00wat  | 0.04  | 0.078<br>0.00  |
|                        | 20<br>111<br>50<br>30<br>30<br>40<br>60 | 30 339 litres 20 200 — 111 408 — 50 100 — 30 0.057 30 0.1077 40 0.05 60 36 litres gas acétylène 16 48 watt | 30 339 litres  20 200 —  111 408 —  50 100 —  1 kilo alcoel =  7.000 c.  30 0.057  40 0.05  36 litres acétylène 16 48 watt  1 m. cabe =  5.000 calories  1 kilo alcoel =  7.000 c.  1 kilo alcoel =  7.000 c.  1 kilo alcoel =  1 k | 30 339 litres 20 200 — 111 408 — 50 100 — 30 0.057 1 kilo alcoel = 7.000 c. 30 0.1077 11.000 = 960 40 0.05 36 litres gaz acétylène 30 1.995 1 m. cabe = 1.000 2.048 500 2.048 500 500 500 500 500 550 550 550 534 | 30 339 litres  20 200 —  1 m. cabe = 1.995  1 m. cube = 2.048 = 0.25  1 tillo alcoal = 7.000 c. 318  30 0.057 | 30 339 litres  20 200 —  1 m. cabe = 1.000 1 m. cube 0.05  111 408 —  50 100 —  1 kilo alcosi = 7.000 c. 318 0.60 le litre 0.034  30 0.1077 11.000 = 980 0.50 — 0.053  40 0.05 |

### CATALOGUE DES THÈSES DE PHARMACIE

SOUTENUES EN FRANCE

#### PENDANT L'ANNÉE SCOLAIRE 1896-1897

N.-B. — Le chiffre romain (I) signifie pharmacien de 1º classe; les lettres (DS), diplôme supérieur.

#### II. - ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Dethan (Georges), né à Paris le 3 octobre 1868.

(1) Des Acanthacées médicinales. Paris, F. Jourdan, 1896, in-4° de VIII-186 pages (26 décembre 1896, n° 1).

Tassilly (Eugène), né à Paris le 5 décembre 1867.

(1) Sur le dosage de la caféine. Paris, Société d'éditions scientifiques, 1897, in-4° de 56 pages (6 mai 1897, n° 2).

IDus faux (Louis-Émile-René), né à Paris le 12 novembre 1870.

(1) Sur quelques oxydes doubles cristallisés obtenus à haute température. Paris, Gauthier-Villars et fils, 1897, in-4° de IV-32 pages (13 mai 1897, n° 3).

#### III. — ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Fonzes-Diacon (H.), né à Montpellier le 10 avril 1868, chef des travaux de chimie et de pharmacie à l'École de pharmacie de Montpellier.

(DS) Contribution à l'étude des sels doubles haloïdes. Sels haloïdes doubles de plomb et d'ammonium. Montpellier, Gustave Firmin et Montane, 1896, in-4° de 55 pages (novembre 1896. DS n° 10).

### Bourdin (François).

(1) Ombellifères vireuses et potagères. Anatomie comparée de la feuille. Montpellier, G. Firmin et Montane, 1897, in-4° de 88 pages et 1 tableau (15 janvier 1897, n° 595).

#### Cotte (Jules), né à Marseille.

(1) De l'absorption de l'alcool perdu pendant les fermentations et du dosage chimique de l'alcool. Montpellier, Serre et Roumégous, 1897, in-4° de 63 pages (juin 1897, n° 596).

### Lamouroux (Fernand).

1) Solubilité dans l'eau des acides de la série oxalique. Montpellier, G. Firmin et Montane, 1897, in-4° de 31 pages et 1 planche (24 juillet 1897, n° 597).

#### Lasserre (Jean), né à Montbel (Ariège).

(1) Action de l'acide a.aminobenzosque sur la mono et la dichloroquinone. Montpellier, Serre et Roumégous, 1897, in-4° de 25 pages (29 juillet 1897, n° 598).

### III. — FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Cheylud (Jacques-Marie-Émile), né à Murat (Cantal) le 21 avril 1869, pharmacien à La Roche-Chalais (Dordogne).

(1) Histoire de la Corporation des Apothicaires de Bordeaux, de l'enseignement et de l'exercire de la pharmacie dans cette ville (1355-1802), d'après des documents inédits. Bordeaux, G Delmas, 1897, in-8° de 139 pages et 4 planches (23 juillet 1897).

Dupouy (Jacques-Raoul), né à Bordeaux le 22 février 1870.

(DS) Étude des propriétés oxydantes de certains laits et remarques sur l'emploi de la résine de galac comme réactif des agents d'oxydation. Bordeaux, G. Gounouilhou, 1897, in-8° de 74 pages (29 juillet 1897).

### IV. — FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LILLE

Dominique (Émile-Léon-Joseph), né à Audruicq (Pas-de-Calais), le 25 juin 1858.

(DS) Nouvelle méthode d'analyse rapide des caux potables. Application à l'essai des Eaux d'Emmerin. Lille, Liégeois-Six, 1897, in-8° de 42 pages (26 juillet 1897).

Les rayons Rœntgen et la végétation (1). — M. G.-F. Atkinson, de Cornell University, a fait une série d'expériences pour se rendre compte de l'influence que peuvent exercer les rayons Ræntgen sur les phénomènes de la végétation. Le résultat en est intéressant, bien que principalement négatif.

M: Atkinson a d'abord voulu voir si les rayons exercent une action nuisible sur les plantes. Il a donc exposé un *Caladium* à l'action des rayons pendant une heure et dix-huit minutes : aucun effet nuisible n'a été observé. Mais ce temps d'exposition n'est-il pas un peu court, et ne peut-il y avoir quelque variabilité dans la résistance selon les espèces?

C'est en partie pour répondre à cette objection qu'on a ensuite fait l'expérience sur de jenneplantules, sur des plantes en voie de développement, peu de temps après la germination de graines de blé, avoine, millet, tournesol, radis. Le temps d'exposition fut de dix heures : et aucur résultat défavorable ne se manifesta. Des plantes un peu plus agées, qui avaient poussé dans une chambre obscure, de sorte qu'elles étaients étiolées, résistèrent tout aussi bien à une épreuve de cinq heures de durée. Il en fut de même pour une fleur de bégonia, exposée pendant cinq heures. à 10 centimètres de distance de l'ampoule.

De très jeunes plantes — parfois à peine levées — exposées à l'action des rayons pendant quarante-cinq heures en cinq jours, manifestèrent quelques troubles dans leur développement ultérieur, consistant en un léger retard : elles cessèrent un peu moins vite que les témoins diprésenter les signes d'étiolement dus à ce que la lumière du jour était exclue. Dans une expérience où la lumière ne fut pas exclue, on n'observa aucun effet nuisible. On savait déjà que lerayons Ræntgen ne produisent point d'héliotropisme; M. Atkinson a pu constater que ce fait est exact.

Les rayons n'accélèrent pas la croissance des Mucédinées; ils n'exercent aucune influence sui différentes hactéries chromogènes, ni sur la Bacillus communis; ils n'attirent ni ne repoussent ceux-ci, dans un milieu où ils peuvent se déplacer.

Nulle influence non plus sur des Oscillariées, ni sur la Sensitive. Et pourtant, les rayerpénètrent les tissus végétaux, comme il est facile de s'en assurer. Il est vrai qu'ils ne sont pararetés, ou du moins ils ne le sont qu'en partie.

La conclusion générale est que, dans les conditons du moins où l'expérience a été faite, icrayons Ræntgen n'exercent aucune influence sur les phénomènes de la vie végétale. Mais rience prouve qu'avec une action plus longue, on n'observerait pas quelques résultats positifs.

<sup>(1)</sup> Rev. scientif.

Conceurs pour la nomination à la place de sous-chef des laboratoires de la Pharmacie centrale des hôpitaux et hospices civils de Paris. — Un concours pour la nomination à la place de sous-chef des laboratoires de la Pharmacie centrale des hôpitaux et hospices civils de Paris sera ouvert le mercredi 20 avril 1898, à *midi*, dans l'amphithéâtre de l'Administration générale de l'Assistance publique, avenue Victoria, 3.

Les personnes qui voudront concourir devront se fairs inscrire au secrétariat général de l'Administration, depuis le lundi 21 mars jusqu'au samedi 2 avril inclusivement, de onze heures à trois heures.

Exposition internationale de produits industriels et alimentaires, à Prague, en 1898. — Cette exposition, qui est la première internationale de ce genre, se tiendra du 15 au 22 mai de cette année, à Prague, et elle embrassera les produits industriels, alimentaires tels que comestibles, boíssons diverses, produits hygiéniques et pharmaceutiques, articles de sport, et en général les inventions. Le Comité, qui se compose de membres de la municipalité, de la chambre de commerce, des consuls de Suisse, d'Angleterre, etc., fait surtout appel à ceux qui ont des spécialités indigènes pour l'alimentation, L'exposition a, comme caractère distinctif, qu'elle inaugure l'ère des consulats européens dans la capitale de la Bohème. Pour la France, le comité a nommé, comme membres d'honneur, M. Ant. Germot, ingénieur, ancien élève de l'École centrale, à Levallois-Perret, et M. Julien Derône, pharmacien de 1º classe, à Nuits-Saint-Georges. Les intéressés peuvent envoyer leurs adhésions au directeur de l'Exposition, M. Arthur Gobiet, à Prague-Karlin.

Chambre syndicale des produits chimiques de Paris. — M. Adrian (4) avait fait remarquer que l'on pourrait fabriquer de la caféine en France, si l'on obtenait que le droit de douane considérable qui frappe le thé ne fût pas appliqué aux déchets de thé. M. le ministre du Commerce a répondu ce qui suit :

Par lettre du 16 décembre 1897, vous vous êtes pourvu auprès de mon Département à l'effet d'obtenir : 1° que les thés et déchets de thés destinés à la fabrication de la caféine soient appelés à bénéficier du régime de l'admission temporaire; 2° que la caféine provenant des thés et déchets de thés admis temporairement puisse, après sa constitution en entrepôt, être livrée à la consommation sous le payement du droit applicable au produit fabriqué.

Je suis tout disposé à mettre à l'étude la demande de la chambre syndicale des produits chimiques, et je viens d'entretenir de la question M. le ministre des Finances. Mais, comme vous le savez, les thés ne figurent pas dans l'énumération limitative des produits admis au bénéfice de l'admission temporaire, qui est inscrite dans l'article 13 de la loi du 11 janvier 1892, et, aux termes du § 1<sup>st</sup> du dit article, le bénéfice de l'admission temporaire ne peut être accordé à aucune industrie qu'en vertu d'une disposition législative, après avis du Camité consultatif des arts et manufactures.

On a envoyé de Calcutta les renseignements suivants :

Les déchets de thé consistent en balayures des murs et planchers des factoreries et généralement ne valent pas la peine d'être ramassés.

<sup>(1)</sup> Journ. de Pharm. et Ch. [6] t. VI. Renseignements, 1er octobre 1897.

Il faudrait que nous ayons des ordres fermes à pouvoir transmettre aux factoreries pour qu'elles prennent la peine de recueillir les déchets de thé et de les envoyer à Calcutta.

La valeur la plus approximative est actuellement d'environ Rs. 4 à 5 en sacs par maund de 80 livres, soit 33 fr. les 100 kilos Marseille emballés en caisses.

Chaque factorerie pourrait recueillir environ 3 ou 4 maunds à la fois, mais, avec des demandes assez fortes, on pourrait obtenir des quantités relativement importantes, à certaines époques de l'année.

On pourrait également se procurer des déchets de thé en achetant les colis avariés par eau douce dans le trajet des plantations à Calcutta; on pourrait parfois en trouver une forte quantité.

La marchandise est alors en caisse, et le séchage qu'elle nécessite occasionne quelques frais. Le séchage au soleil est suffisant et nous pourrions le faire sur les toits de nos magasins.

Les frais de séchage varieraient suivant les circonstances.

Nous vous envoyons un type de thé avarié et desséché, tel qu'il pourrait intéresser vos amis.

Nous vous envoyons également un échantillon, marqué « Tea dust A », de poussière de thé de qualité très bonne qui, nous le pensons, remplirait très bien le but de vos amis.

Cet échantillon vaut 7 à 8 Rs. par maund, soit 44 fr. les 100 kilos Marseille; mais malheureusement on ne peut s'en procurer qu'une faible quantité.

Nous ne pouvons pas, pour le moment, vous procurer d'échantillons de « déchets de thé », mais on nous dit que tous les lots contiennent des matières étrangères.

Les courtiers ne veulent jamais garantir de réassortir exactement un échantillon de poussière de thé, déchet de thé, ou thé desséché. Ils s'engageraient seulement à procurer une qualité à peu près équivalente.

L'échantillon marqué « ordinary dust » (poussière ordinaire) coûterait maintenant 69 fr. les 100 kilos Marseille, et celui marqué « common dust » 48 fr. les 100 kilos. Nous ne pouvous pas vous indiquer aujourd'hui la valeur des échantillons marqués « tea dust A » et « Water damaged tea dust B ».

Nous vous envoyons un échantillon de déchet de thé contant environ 35 fr. les 100 kilos Marseille.

Congrès international d'hygiène et de démographie de Madrid. — Le IX° congrès international d'hygiène et de démographie se tiendra cette année à Madrid, du 10 au 17 avril. Les médecins, les architectes, les ingénieurs, les statisticiens et tous ceux qui, par leurs études et leurs fonctions, s'intéressent aux questions d'hygiène, de salubrité et de démographie, sont invités à y prendre part.

Le congrès d'hygiène de Madrid est placé sous le patronage de S. M. le roi Alphonse XIII et de S. M. la reîne régente. Il sera présidé par S. E. M. le ministre de l'intérieur.

Pour être membre du congrès, il faut adresser à M. le sénateur D' Amalio Gimeno, secrétair général du comité d'organisation (ministère de l'intérieur, Madrid), une demande accompagnée du montant de la cotisation, qui est de 25 pesetas (environ 20 fr.). Envoyer cette somme sous form d'un chèque sur le Crédit lyonnais à l'ordre de M. Pablo Ruiz de Velasco, président de li chambre de commerce de Madrid et trésorier du comité d'organisation. Il sera délivré aux congressistes un bulletin d'identité.

Le congrès est divisé en dix sections pour l'hygiène, et trois sections pour la démographie. Le membres du congrès qui désirent faire des communications doivent en envoyer soit le texte, se un sommaire analytique, avec leurs conclusions, avant le 15 mars.

En même temps que le congrès, sera inaugurée une exposition internationale d'hygiène et d démographie, dont la durée sera de trois mois. Les demandes d'admission doivent être adressé à M. le D' Amalio Gimeno, avec la mention de ce que l'on désire exposer et avec l'indication d' l'emplacement jugé nécessaire.

Les compagnies de chemins de fer espagnols ont accordé un rabais de 50 p. 100 sur les pa des tarifs ordinaires aux congressistes et à leurs familles; le même rabais a été consenti pa le transport des objets destinés à l'exposition. Le comité français fait en ce moment les démarch nécessaires pour obtenir de semblables avantages des compagnies françaises.

Réglementation de la vente des spécialités. — Nos lecteurs savent que l'Association générale a fait tous ses efforts pour amener les spécialistes à prendre des mesures contre l'avilissement du prix des spécialités.

Ces efforts sont sur le point d'aboutir au résultat désiré.

Les spécialistes avaient demandé que 5.000 pharmaciens adhérassent en principe à la réforme

Ce nombre d'adhésions ayant été obtenu, chaque pharmacien va recevoir les engagements signés par les spécialistes adhérents à la combinaison et qui sont déjà au nombre de 51.

Les pharmaciens auront à leur retourner un engagement analogue avant le 1<sup>st</sup> mai et la mise en vigueur de l'arrangement convenu commencerait le 1<sup>st</sup> juillet prochain. Nous avons la conviction que l'adhésion sans réticences de la majorité des pharmaciens permettrait de mettre un terme à ces rabais déplorables sur le prix marqué, qui n'étaient qu'un moyen de lutte entre confrères et supprimaient tout bénéfice sur une partie toujours croissante de la vente dans les officines.

Nous publions les noms des 51 spécialistes adhérents afin de permettre à nos lecteurs de juger de l'importance de leurs maisons :

Allié et Ci\*. — Augendre. — Bailly et Ci\*. — Blancard et Ci\*. — Blottière. — Bocquillon. — Bretonneau. — Catillon. — Cavailles. — Chassevant. — Cognet. — Coirre. — Comar et fils. — Deglos. — Dehaut et C'. — Debruères. — Dethan. — Dupuy. — Duriez. — Eugène Fournier. — Le D' G. Fournier. — Fraudin. — Preyssinge. — Fumouze frères. — Paul Gage. — Gigon. — Girard et C<sup>i.</sup>. — Guérin Delangrenier. — Houdé. — Joubert. — Lachartre. — Leprince. — Logeais. — Midy. — Montagu. — Mousnier. — Naud. — Nitot. — Pautauberge. — Petit. — Polaillon. — A. Roy. — Th. Roy. — Sabatier. — Sicre. — Surun. — Swann. — Troncin-Leroy. — Trouette. — Vauthier-Marcq. — Labélonye.

Nous publions un jugement très intéressant relatif aux marques de fabrique en matière pharmaceutique.

On verra que la Cour d'appel a décidé que le nom sous lequel un produit médicamenteux a été porté à la connaissance du public et qui est devenu son nom usuel ne peut faire l'objet d'une propriété privative et constituer une marque de fabrique conformément à la loi de 1857.

Dans notre prochain numéro, nous donnerons un autre jugement relatif à la dénomination

« Salol » dont le Cour d'appel a ordonné la radiation comme marque de fabrique.

COUR D'APPEL. Cour de Paris (2º ch.). Présidence de M. Harel, président. (Audience du 8 février 1898.)

MARQUES DE FABRIQUE. — REMÈDE NOUVEAU. — DÉNOMINATION NÉCESSAIRE EMPRUNTÉE A LA SUBSTANCE MÊME. - ABSENCE DE PROPRIÉTÉ EXCLUSIVE. - « CHLORALOSE ».

La découverte d'un remède nouveau ne peut donner lieu à une exploitation exclusive. garantie par un brevet d'invention; il n'est pas permis d'éluder cette loi d'intérêt public par un moyen détourné en cherchant à s'abriter sous la protection accordée aux marques de fabrique.

Sans doute, celui qui se livre plus spécialement à la fabrication d'un remède peut prendre comme marque de fabrique une denomination de fantaisie afin d'empecher la confusion des produits de sa fabrication avec les produits similaires de ses concurrents, mais le nom donné par l'inventeur à un corps nouveau doué de propriétés thérapeutiques s'incorpore avec lui et devient une désignation nécessaire alors qu'il ne s'en offre pas à l'esprit d'autre plus simple ou plus naturelle et que ce nom, loin d'être purement arbitraire, est emprunté à la substance qui fait l'élément principal et actif du remède; dans ces circonstances, la propriété du nom équivaudrait à la propriété de la chose elle-méme.

La Cour,

Considérant qu'à la fin de l'année 1892, les docteurs Henriot et Richet ont découvert les propriétés thérapeutiques d'un produit résultant de la combinaison du choral et du glucose;

Qu'ils communiquérent leur découverte à l'Académie des sciences par une note lue à la séance du 9 janvier 1893, dans laquelle on remarque les passages suivants : « Nous avons obtenu d'excellents résultats avec un corps qui résulte de la combinaison du chloral avec le glucose anhydroglucochloral que nous proposons d'appeler « Chloralose »; ce corps avait dejà été indiqué par M. Heffer, qui en avait décrit quelques propriétés, mais qui ne l'ayant sans doute pas obtenu à l'état de pureté suffisante, l'avait considéré comme très toxique... Les propriétés physiologiques du chloralose sont très intéressantes, car c'est une substance qui a deux effets qui paraissent contradictoires; elle est hypnotique et elle augmente l'excitabilité de la moelle

Considérant que Bain et Fournier, chimistes qui avaient aidé les inventeurs dans leurs manipulations, ont, avec leur assentiment et à la date du 27 décembre 1892, fait le dépôt d'une

marque de fabrique consistant seulement dans la dénomination de Chloralose; Considérant que, quelques mois plus tard, Petit, pharmacien, a mis en vente un article indique sur les prospectus sous le nom de « Chloralese », accompagné des mots « glucochloral »;

Que Bain et Fournier ont assigné Petit devant le tribunal civil de la Seine pour lui faire interdire l'usage absolu du mot Chloraloso et même de la mention « gluco-chloral » synonyme

« chloralose »;

Que cette demande a été accueillie par un jugement qui ne saurait être confirmé;

Considérant que la découverte d'un remède nouveau ne peut donner lieu à une exploitation exclusive, garantie par un brevet d'invention; qu'il n'est pas permis d'éluder cette loi d'intérêt public par un moyen détourné en cherchant à s'abriter sous la protection accordée aux marques de fabrique;

Que, sans doute, celui qui se livre plus spécialement à la fabrication d'un remède peut prendre comme marque de fabrique une dénomination de fantaisie afin d'empêcher la confusion des

produits de sa fabrication avec les produits similaires de ses concurrents;

Mais que pour avoir su, quelques jours à l'avance, que la découverte d'un nouveau médicament. allait être communiquée à l'Académie des sciences et divulguée sous le vocable de « Chloralose » ct pour avoir fait le dépôt anticipé de ce mot comme marque de fabrique, les intimés n'out pas pu se créér le droit exclusif de vendre ce remède sous le nom qui a servi à le faire consaire au monde savant, et qui depuis lors n'a cessé d'être employé comme le terme générique d'une classe de produits:

Que le nom donné par l'inventeur à un corps nouveau doué de propriétés thérapeutiques s'incorpore avec lui, et devient une désignation nécessaire, alors qu'il ne s'en offre pas à l'esprit d'autre plus simple ou plus naturelle, et que ce nom, loin d'être purement arbitraire est emprunté a la substance qui fait l'élément principal et actif du remède;

Que dans les circonstances de la cause, la propriété du nom équivaudrait à la propriété de la chose elle-même, et que réserver à Bain et Fournier le droit exclusif de se servir du moi a Chloralose », serait leur accorder pour l'annonce et le débit de ce médicament un monopole que la loi leur refuse;

Considérant que l'examen des prospectus lancés par les intimés démontre que tel était bien le but qu'ils se flattaient d'atteindre au moyen du dépôt d'une marque de fabrique; que par la disposition des caractères typographiques et par des mentions habilement combinées, ils s'étadiaient à faire croire qu'ils s'étaient assurés la fabrication et l'exploitation exclusive d'un corps nouveau, découvert par MM. Henriot et Richet et désigné sous le nom de « Chloralose »;

Considérant qu'outre la réformation du jugement, l'appelant réclame la somme de 2.000 francs

à titre de dommages intérêts;

Que cette demande n'est pas justifiée et que la condamnation des intimés aux dépens sers une reparation suffisante du préjudice que le procès a pu lui faire éprouver;

Par ces motifs,

Faisant droit à l'appel de Petit;

Infirme le jugement attaqué;

Décharge l'appelant des dispositions et condamnations contre lui prononcées:

Et, statuant à nouveau,

Dit que Bain et Fournier n'ont pas le droit d'interdire à Petit l'emploi du mot « Chloralose » pour désigner le produit susvisé;

Ordonne la restitution de l'amende;

Et, pour tous dommages-intérêts, condamne les intimés aux dépens de première instance et d'appel.

Aux Étudiants en pharmacie. — Nous avons eu, le 20 décembre dernier, à Montpellier, une réunion provoquée par quelques-uns de nos camarades, pour étudier le projet de loi sur l'exercice de la pharmacie, réunion tenue dans un amphithéâtre de l'école, et où plusieurs de nos professeurs avaient tenu à assister.

La commission d'initiative avait eu, du reste, la bonne idée de faire coıncider cette réunion avec le passage, à Montpellier, d'un des hommes qui donnent, pour le triomphe de nos revendications, leur temps, leur activité et leur grande intelligence, M. Collard.

Faite au pied-levé, la conférence spontanée de M. Collard a été un véritable succès et pour le conférencier et pour la cause défendue. Servi par une éloquence tour à tour enflammée et mordante, plus mordante même qu'enflammée, mais toujours respectueuse et soucieuse de la vérité des faits, M. Collard a développé devant plus de cent de nos camarades les critiques nombreuses et légitimes que soulève la situation actuelle de la spécialité, accaparée le plus souvent par les syndicats de la finance et de l'agiotage, au détriment des inventeurs diplômés et consciencieux.

Successivement M. Collard a traité les questions de l'inspection des pharmacies et des chambres de discipline, de la limitation, du droit de fermeture des officines et divers autres points qu'il n'a pu qu'efficurer. Les applaudissements ne lui ont pas été ménagés, et lorsque, sa conférence finic, M. Collard s'est assis, il a été salué par un ban unanime autant que vigoureux.

- A l'unanimité, l'ordre du jour suivant a été adopté :
- « Les étudiants en pharmacie de l'Université de Montpellier, réunis le 20 décembre 1897, pour étudier le projet de loi sur l'exercice de la pharmacie, après avoir entendu M. Collard, lui adressent leurs félicitations les plus vives et, tout en lui promettant leur concours le plus actif, l'engagent à poursuivre son utile propagande;
  - « D'autre art, décident qu'il y a lieu :
- 1° De protester de la manière la plus énergique contre le retard apporté par le Parlement dans le vote d'une loi d'intérêt général;
- 2º De prier les représentants de la région de l'Université de Montpellier, d'appuyer les vœux présentés par le dernier Congrès de pharmacie, les considérant, notamment sur la question des spécialités, comme le minimum des revendications professionnelles;
- 3° De transmettre aux étudiants de toutes les autres écoles les vœux qu'ils ont émis et de les inviter à les seconder dans leur campagne en faveur des réformes indispensables à la pharmacie.

Cct appel, nous espérons que nos camarades l'entendront et y répondront,

La vérification des poids et mesures et les pharmaciens ; par M. G. Belugon, chef des travaux chimiques à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

Depuis quelques années, dans notre région, la vérification des poids et mesures se montre rigoureuse vis-à-vis de nos confrères en ce qui concerne les balances de précision.

J'ai cru qu'il était bon d'appeler l'attention sur les inconvénients qui peuvent résulter d'une interprétation trop étroite des règlements de la part de l'administration.

L'ordonnance de 1839 prescrit la vérification périodique des instruments de mesure chez les commerçants assujettis à la taxe. Cette vérification doit porter sur tous les instruments placés dans les magasins, boutiques ou ateliers des dits assujettis; à ce titre, le pharmacien ne saurait se soustraire au règlement et je ne songe certes pas à soulever une discussion inutile en ce qui concerne les balances ordinaires des officines. Mais il me semble que cette loi ne saurait être applicable aux balances de précision et si elle n'est pas modifiée en fait par l'inter-

prétation des agents préposés à la vérification, elle est en contradiction avec toutes les lois scentifiques et avec l'intérêt même du public. La chose est si évidente qu'une lettre ministérielle. qui malheureusement, à ce qu'on m'a dit, n'a pas force de loi, avait parfaitement prévu le cas.

Mais il est temps d'indiquer les conditions rigoureuses de vérification auxquelles sont soumis les instruments de mesure et que l'on ignore en général.

Les balances des assujettis à la taxe (en conséquence des pharmaciens) doivent être présentées par le constructeur à une commission spéciale qui les examine et après acceptation applique un poinçon dit de vérification première. L'emploi de ces seuls instruments poinçonnés est autorisé par la loi chez les assujettis.

L'industrie fabrique de plus en plus des balances de précision portant des molettes mobiles destinées à permettre de ramener sur la verticale, passant par le point d'appui du fléan, le centre de gravité lorsque pour une cause quelconque il s'est déplacé. L'utilité de ces petites masses additionnelles est démontrée, non sculement par l'enseignement officiel de nos professeurs. mais encore par la faveur de plus en plus grande qu'on accorde à ces balances ainsi modifiées dans les laboratoires de chimie et de physique. Les pharmaciens familiarisés avec les lois scientifiques ont suivi le progrès et un grand nombre a fait l'acquisition de ces instruments indispensables pour les opérations délicates effectuées dans les officines.

Mais ces appareils n'ont pas été présentés par les constructeurs à la commission de métrologie chargée d'en accepter le modèle, ils ne sont pas poinconnés et les vérificateurs des poids et mesures sont en droit d'en opérer purement et simplement la saisie et dresser procès-verbal.

Le pharmacien se trouve donc dans cette pénible alternative d'être en contravention, s'il possède l'appareil de précision qu'il a choisi sur les conseils de ses mattres, ou, s'il est d'accord avec la loi, de ne posséder qu'un instrument médiocre au point de vue scientifique.

Toutefois, pendant un certain temps, les vérificateurs se sont contentés de fermer les yeux comprenant parfaitement l'utilité des molettes et d'ailleurs couverts par une lettre ministérielle en date du 11 avril 1878, indiquant que les trébuchets et poids de fantaisie (lisez: balances et poids de précision non conformes aux modèles officiels) placés sous cage échappent à la vérification comme instruments destinés à assurer la sécurité de public et du pharmacien dont la responsabilité est engagée par le seul fait du dépôt du diplôme. C'était là incontestablement une modification heureuse de la loi, donnant pleine satisfaction aux praticiens soucieux de se montrer hommes de science plus que commerçants.

Cette lettre, je l'ai dit, n'a pas force de loi. Sur des instructions plus récentes, nos vérificateurs ont dù la considérer comme non avenue et mettre en demeure les pharmaciens munis de véritables appareils de précision d'avoir à faire disparaître les molettes.

Cette loi, si rigourcuse vis-à-vis de nos confrères, n'est cependant pas appliquée au médecin délivrant des médicaments (1). C'est donc une preuve que toute loi peut être interprétée dans son application.

Il est vrai que nos confrères peuvent soustraire leurs balances à la vérification en les plaçant dans leurs laboratoires.

N'est-ce pas là une de ces bizarreries qu'il suffira de signaler pour la faire modifier en baul lieu? On ne peut arguer, en effet, qu'on assure par ce moyen l'honnéteté commerciale de la pharmacie.

Aussi je demanderai que la question soit examinée à nouveau et que tout en respectant la loi. c'est-à-dire tout en soumettant les modèles au poinçon de vérification promière, on l'élargisse en ce qui concerne la vérification périodique et que l'idée émise dans cette lettre ministérielle si sensée du 11 avril 1878, soit remise en vigueur et vienne heureusement modifier la loi.

On donnera ainsi satisfaction au pharmacien, en vue des opérations scientifiques et au publica en ce qui concerne les instruments servant aux transactions commerciales.

G. BELUGOU.

<sup>(1)</sup> Le D' Jouon, de Brain-sur-l'Authion (Maine-et-Loire), frappé de la taxe de vérification, en a obtent décharge après réclamation du conseil de préfecture.

<sup>(</sup>Bulletin officiel de l'Union des Syndicats médicaux de France. — Paris, — Nº du 5 mars 1898, p. 69.)

AVIS. Banquet de l'Internat en Pharmacie. — Le banquet de l'internat en pharmacie aura lieu le 15 mai prochain, chez Marguery.

Traitement du pétrole et de ses homologues en vue de leur solidification, de leur liquéfaction après solidification et de la séparation de leurs eléments constitutifs. Brevet Lothammer (1). — On prépare d'abord une décoction de bois de Panama, en le faisant bouillir à l'air libre ou en un vase clos, à feu nu ou au bain-marie, jusqu'à ce qu'on se trouve en présence d'une lessive d'environ 10 à 15 degrés. Cette lessive est destinée à jouer le rôle de saponifiant vis-à-vis du pétrole. Elle est ensuite mélangée au pétrole ou à l'huile dans la proportion de 1 p. 100; le tout est malaxé ou brassé convenablement, à la température ambiante, jusqu'à l'obtention d'une masse gélatineuse.

Sous cette forme qu'ils conservent jusqu'à une température de 60° C., le pétrole et les huiles minérales sont plus transportables; de plus, l'évaporation est réduite à néant.

Pour l'emploi de cette matière solidifiée, il suffit de la mettre en présence, à la température ambiante, d'un métal quelconque brut ou poli, de préférence du fer ou de l'acier. La liquéfaction, qui résulte de ce contact, se produit sur environ 2 millimètres d'épaisseur et se continue ainsi jusqu'à l'épuisement total de la masse.

Au lieu d'employer directement le pétrole ou les huiles minérales solidifiées, on peut en séparer les deux éléments fondamentaux, dont l'un d'eux n'est inflammable qu'à une très haute température.

A cet effet, on enflamme, par un moyen quelconque, la masse solide disposée sur une plaque métallique en dos d'ane, ou sur une couche plus ou moins épaisse de sable.

Pendant la combustion, l'élément, qui n'est inflammable qu'à une très haute température, se sépare de la masse pour être recueilli dans un récipient spécial.

Le même résultat est obtenu en introduisant, en un point quelconque de la masse solidifiée, soit une plaque métallique chauffée au rouge foncé, soit un foyer alimenté par des combustibles sans flamme et en communication avec l'extérieur pour l'admission de l'agent comburant et l'écoulement des produits de la combustion, soit un foyer chauffé à l'aide d'un courant électrique. Dans tous les cas, l'huile, ou élément inflammable, est recueillie comme ci-dessus et peut être employée en chimie générale, tandis que les vapeurs, ou gaz dégagés, sont recueillies dans des vases où elles sont convenablement condensées pour être utilisées extérieurement.

Sur les progrès de l'alchimie aux État-Unis; par M. H.-C. Bolton. — Un certain nombre de chimistes aux États-Unis travaillent encore le vieux problème des alchimistes, la transmutation des métaux communs en or. Il est inutile d'ajouter qu'en présence d'un contrôle expérimental sérieux tous les résultats annoncés se sont évanouis. Ce n'est pas moins l'indice d'un état d'esprit intéressant à signaler.

Le D' S. A. Emmens, chimiste connu de New-York et auteur de recherches intéressantes sur les explosifs, prétend arriver à augmenter progressivement la densité de l'argent de façon à le transformer en or (2).

M. E. C. Brin, de Chicago, prétend transformer l'antimoine en argent et or. Une étude longtemps suivie de son procédé faite par une commission de chimistes et d'essayeurs montra que l'or et l'argent obtenus en petite quantité préexistaient dans l'antimoine employé.

<sup>(1)</sup> Rev. de Chim. industr., février 1898.

<sup>2</sup> Il annonce ne réussir qu'avec l'argent du Mexique; on sait qu'il contient généralement un peu 1 or. A. P

Substitution de l'aluminium au cuivre dans les canalisations électriques - M. Alfred E. Hunt, de Pittsburg, publie, dans l'Iron Age du 24 février, un article relatif aux avantages de l'emploi de l'aluminium dans les canalisations électriques, article que le Génie civil analyse comme il suit : On sait que le cuivre rouge a été choisi comme conducteur électrique, à cause de sa grande conductibilité, sa facile conservation, la facilité avec laquelle on peut le souder ou le braser, sa maléabilité et sa résistance à la tension. L'auteur, partant de ce que le rapport entre les poids d'un même volume de cuivre et d'aluminium est de 3,332, en déduit d'abord que, pour une même section, le prix de l'aluminium serait seulement les 0,62 du prix du cuivre. La conductibilité de l'aluminium n'est que les 63 centièmes de celle du cuivre; mais si l'on donne au conducteur d'aluminium une section suffisante pour obtenir la même conductibilité qu'avec un fil de cuivre de section moindre, on obtient encore une économie en faveur de l'aluminium quand on prend pour bases les prix au kilo de 2 fr. 90 pour l'aluminium et 1 fr. 40 pour le cuivre. La résistance de l'aluminium pur est moindre que celle du cuivre, mais on peut l'augmenter par un alliage convenable. Quant à la conservation du métal, elle est plus longue pour l'aluminium que pour le cuivre. La soudure de l'aluminium peut être facilitée par différents moyens qu'indique l'auteur. Enfin, pour ce qui concerne sa malléabilité, elle est plus grande que celle du cuivre. La métallurgie de ce dernier est compliquée et délicate; l'aluminium s'obtient, au contraire, facilement à l'état de pureté dans le rapport de 99,51 p. 100.

L'auteur compare également l'aluminium au laiton et le trouve plus avantageux au point de vue des applications aux machines électriques.

Influence de l'alcool sur le travail musculaire (1). — M. E. Destrée a entrepris d'intéressantes recherches pour élucider la question, encore controversée, de savoir si l'absorption de l'alcool est un excitant de la fonction musculaire. Il est incontestable en effet que, quelques minutes après l'ingestion d'un liquide alcoolique, on a la sensation d'une vigueur musculaire anormale, et un besoin d'action manifeste. Mais il fallait donner exactement le sens de ces sensations, et mesurer les effets qui en étaient le résultat.

En opérant sur lui-même, par le procédé des mesures dynamométriques, M. Destrée a pu établir les points suivants : 1° que l'alcool a certainement un effet favorable sur le rendement en travail, que le muscle soit fatigué ou non; 2° que cet effet est presque immédiat, mais très momentané; 3° que, consécutivement, l'alcool à un effet paralysant très marqué, le rendement musculaire, environ une demi-heure après administration d'alcool, arrive à un minimum que de nouvelles doses d'alcool élèvent difficilement; 4° que l'effet paralysant de l'alcool compense l'excitation momentanée, et que, somme toute, le rendement de travail obtenu avec l'emploi d'alcooliques est inférieur à celui que l'on obtient en se privant d'alcool.

Ainsi se trouve établi une fois de plus l'inutilité et l'action facheuse de l'alcool, en toutes circonstances, puisque même son influence sur le rendement musculaire est illusoire et se traduit en somme par un déficit.

La température des eaux de l'océan Pacifique du Nord (2). — Il résulte des publications du service hydrographique des États-Unis que la région la plus froide (pour les eaux de surface) de la partie septentrionale de l'océan Pacifique est celle comprise entre 55 et 60° de latitude nord d'une part et 155 et 180° de longitude ouest d'autre part. Dans cette région, la température moyenne pour les mois de mai à septembre est de 6°,1; la région la plus chaude se trouve par 30 à 35° de latitude, de 140 à 165° de longitude ouest, où la température moyenne est de 20° C. C'est dans la région 35 à 40° latitude et 150 à 180° longitude ouest que les variations mensuelles sont les plus marquées et par 30 à 35° de latitude et 115 à 145° de longitude ouest, qu'elles le sont le moins.

<sup>(1)</sup> Revue scientifique.

<sup>(2)</sup> Rerue scientifique.

Statistique citée par M. Labbé (de l'Académie de médecine) dans un discours au Sénat et observations de notre collègue.

«L'Université crée 1.000 licenciés par an pour 200 ou 300 places vacantes dans 'les lycécs; l'École polytechnique offre une moyenne annuelle de 1.800 candidats pour 250 places; l'École centrale produit chaque année 800 à 900 ingénieurs, dont les ponts et chaussées et les compagnies de chemins de fer retiennent quelques-uns, le reste devant se caser dans l'industrie où ils gagnent moins que certains ouvriers d'élite; dans l'enseignement primaire, sur 150.000 instituteurs ou institutrices ayant leur diplôme, il y en a 100.000 dans une gêne très voisine de la misère, 15.000 conddiats pour 150 places vacantes, par exemple, dans les écoles de Paris; les autres, par milliers, vont aux magasins, hommes ou femmes, et celles-ci, hélas! souvent à la prostitution : à la préfecture, de police, il y a eu en 1896, pour 40 places, 2.300 candidats, et à l'assistance publique on compte 250 candidats pour 8 emplois à donner. A Paris, sur 2.500 médecins, la moitié ne gagne pas de quoi se tirer d'affaire, etc. »

- « Je n'insiste pas sur cette situation toute particulière et déplorable que je connais si bien.
- « Mais, messieurs, il est évident que cette surproduction de diplômes a des conséquences terribles, et je puis dire, qu'elle soulève deux questions principales :
- « 1º Une question économique, car la jeunesse diplômée ne peut trouver dans la hiérarchie administrative les places, les situations que, par suite de la possession de ses diplômes, elle crovait pouvoir obtenir :
- « 2º Une question politique, car tous les licenciés et tous les agrégés sans chaire vont grossir, comme l'a dit autrefois M. Jaurès : « l'état-major et les cadres » des forces antisociales.
- « On me dira qu'il faut à tout prix former une élite intellectuelle. Je suis de cet avis; seulement, je ne comprends pas comme tout le monde l'élite intellectuelle. Je crois qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un diplôme de bachelier ès lettres, d'avoir passé huit ou neuf ans sur les bancs d'un lycée ou d'un collège pour faire partie de l'élite intellectuelle. Je suis convaince que parmi les industriels et les négociants, les agriculteurs, les grands ouvriers d'art qui n'ont pas de diplômes, on peut trouver nombre d'hommes qu'il faut absolument classer dans l'élite intellectuelle pratique et utile au pays.
- «Il est évident que les sacrifices consentis par le Gouvernement ne sont pas en rapport avec les résultats obtenus. Il faut donc modifier, à mon avis, l'usage des crédits, que je ne trouve pas trop considérables, que je demanderais, au contraire, au besoin, à augmenter, non pas au chapitre du ministère de l'instruction publique, mais dans une direction tout à fait différente, tout à fait nouvelle : aux chapitres du ministère du commerce.
- « Aujourd'hui que la lutte commerciale devient de plus en plus intense, aujourd'hui que l'état de la France se modifie si complètement avec son empire colonial, il faut diriger nos jeunes gens dans une voie différente de celle où ils sont engagés depuis vingt-cinq ou trente ans principalement. (Très bien! très bien!)
- « Beaucoup d'entre nous ont poussé des jeunes gens à entrer dans les lycées à l'aide de bourses qui leur ont été accordées; puis ces jeunes gens, une fois bacheliers, viennent nous trouver et nous demander ce qu'ils peuvent faire. J'en sais pour mon compte quelque chose par les visites que j'ai reçues d'un certain nombre de mes compatriotes, fils de gens des plus honorables qui se sont saignés aux quatre membres pour conduire leur fils jusqu'à la fin de leurs études et qui

n'ont plus aucune espèce de ressource à mettre à leur disposition pour les études supérieures. Et alors c'est un désespoir complet et, il faut le dire, c'est une source de déclassés.

- « Eh bien, quel serait le remède? Nous entendons dire tous les jours par ceux auxquels mu demande leur avis : « Mais aujourd'hui nous avons l'Indo-Chine, nous avons Madagascar, nous avons des colonies dans tous les coins du monde; allez aux colonies. » Et qu'est-ce que vous voulez qu'aillent faire aux colonies de braves jeunes gens auquels on a enseigné pendant dix aus du grec et du latin, et auxquels on n'a rien appris de la vie pratique?
- « Dans ces conditions, je dis qu'il faut absolument que le Gouvernement change la direction imprimée à notre jeunesse, et il me paraît que le conseil que j'ai à donner est bien simple et devrait être suivi. Je n'ai pas la prétention qu'il vienne de moi seul; je le tire de ce qui se passe depuis quelques années autour de nous d'une façon si remarquable.
- « Que voyons-nous en effet dans ce moment-ci? Nous voyons les résultats déjà obtenus par l'Union coloniale avec MM. Merset et Chailly-Bert, etc., par le comité Dupleix, avec M. Bonvalut et autres.
- « La chambre de commerce de Lyon n'a-t-elle pas donné de son côté le magnifique exemple d'avoir créé des bourses pour faciliter des explorations géographiques et des études commerciales en Chine, résultat remarquable qui a ramené de Chine, cette année même, des jeunes gens au courant de ce que peuvent donner ces contrées éloignées au profit de la fortune de la France.

Association générale des Pharmaciens. — Les Sociétés pharmaceutiques de France, agrégées à l'Association générale des Pharmaciens de France, ont procédé au renouvellement des membres du bureau arrivés au terme de l'expiration de leur mandat.

- M. Petit, président, a décliné toute canditature et il a maintenu cette décision malgré les instances qui lui ont été faites. Il a été nommé par acclamation président d'honneur.
  - M. Rièthe, dont chacun connaît le dévouement et l'activité, a été élu président.
  - M. Trinon, dont la compétence est exceptionnelle, a été réélu secrétaire général.
  - M. Viaud (de Nantes), M. Antheaume (de Provins) sont nommés vice-présidents. Les conseillers élus sont :
- M.M. Dehogues (de Chatellerault), Deleuvre (de Lyon), Demandre (de Troyes), Lejcunc (de Reims), Merthe (de Port-Bail), Verne (de Grenoble), Barruet (d'Orléans) et Collin (Seinc) en remplacement de M. Rièthe.

#### Dénaturation des alcools en Allemagne (1).

- 1. Préparations générales. Alcool contenant 2 p. 100 d'alcool méthylique et 1 p. 100 d'ayundine.
- II. Préparation des alcaloïdes. Alcool contenant 0,50 p. 100 d'essence de térébenthine et 0,025 p. 100 d'huile animale.
- III. Alcool contenant 0,50 p. 100 d'essence de térébenthine pour l'extraction des résines dijalup et de scamonée et la fabrication des vernis.
- IV. Alcool contenant 0,025 p. 100 d'huile animale, pour la préparation des anilines, du chloroforme, de l'iodoforme, de l'éther sulfurique, de l'hydrate de chloral et de l'antipyrie: fabriquée avec de l'éther acétique.
- V. Alcool contenant 10 p. 100 d'éther sulfurique pour la fabrication du collodion, du tanis. de l'acide salycilique et des salicylates.
- VI. Alcool contenant 0,25 p. 100 d'huile animale pour la préparation de l'acétate et de carbonate de plomb.

<sup>(1)</sup> Revue scientifique.

Solution des Contestations élevées par la Pharmacie Centrale de France à propos des droits d'Octroi et de Régie.

Depuis 1893 jusqu'à maintenant, la Pharmacie centrale de France n'a cessé d'opposer aux prétentions de l'octroi de Paris et de la régie, à propos des droits appliqués à certains produits médicamenteux, ses protestations, et sa volonté, à défaut d'une solution amiable, d'obtenir des tribunaux le règlement de la question.

A cet effet, lorsqu'une première discussion n'a pas été suivie de la concession espérée, la Pharmacie centrale de France, prenant la voie la plus expéditive, s'est fait dresser procès-verbal par les agents de l'administration pour transport d'objets sujets aux droits sans l'accomplissement des formalités imposées par les lois et sans acquittement des taxes.

Dans le cours de ce conflit, le Tribunal correctionnel de la Seine a rendu plusieurs jugements aux dates des 28 avril 1894, 25 mai 1895, 14 mars et 16 mai 1896 et 22 mai 1897. Des arrêts de la Cour de Paris ont suivi le 11 février et 2 décembre 1897. Enfin, un arrêt de la Cour de cassation est intervenu le 22 juillet de la présente année.

Voici la série des objets reconnus maintenant exempts des droits et formalités de régie et d'octroi :

§ 1. — Médicaments à base de vin ou d'alcool

Alcoolature vulnéraire.
Alcool camphré.
Elixir du D' Paul Gage.
— de Soughton.
Vin de Bugeaud.
— Ossian Henri.
— ferrugineux de Dusart.
— lactophospa chaux id.
— Aroud au quinquina.
— ferrugineux.
— de gentiane.
— antiscorbutique.
— aromatique.

Vin d'Arluison.

— Colombo Chapés.

— de la Charité.

— ferrugineux.

— de Trousseau. — de Southoul.

— de rhubarbe. — de peptone. — de valériane.

— iodo tannique. — de Séguin.

- de quinquina officinal au bordeaux.

En ce qui touche le dernier article « vin de quinquina », il se peut que la régie, repoussée jusqu'à présent en première instance et en appel, veuille tâter de la Cour de cassation. Mais elle ne paraît pas pouvoir tirer un meilleur parti de cette dernière ressource.

### § 2. — Médicaments à base d'huile

Baume tranquille.
Emplatre diachylon.
— simple.
Huile de belladone.

Huile de jusquiame. Onguent basilicum. — de pied.

A ces derniers il faut ajouter « l'Emulsion Scott », sur laquelle la Cour de cassation (Chambre des requêtes) s'est prononcée également dans le sens de l'affranchissement, le 7 juillet dernier, à l'occasion d'une affaire étrangère à la Pharmacie centrale de France.

#### § 3. — Médicaments divers, notamment:

Coaltar sponiné Le Bœuf.
Extrait alcoolique de kola.
Apiol.
Baume de Gurgum.
Huile empyreumatique.
Pommade épispastique.
Capsules gélatineuses d'huile de foie de morue.

Emplatre poix de Bourgogne.

— diapalme.

Cérat. Sparadraps. Thapsias. Liqueur d'Hoffmann.

Les déceptions du Monopole de l'Alcool en Russie (1). — Les raisons qui ont provoqué l'établissement du monopole dans l'Empire russe ont été surtout fiscales. L'administrazion a nettement insisté, pour justifier sa décision, sur la nécessité « de rendre aux receites l'élasticité que cette branche de ressources budgétaires est en train de perdre et d'élablir, par une voie désormais sure et à l'abri de tout mécompte, des procédés de vente exempts de fraude, de supercherie et d'excitation à la fraude ».

En 1895, le monopole a répondu, jusqu'à un certain point, aux espérances financières de ses promoteurs dans les quatre gonvernements d'Oufa, de Perm, d'Orenbourg et de Samara.

Dans ces quatre gouvernements, l'État, sous le régime de l'accise, avait encaissé, en 1893, 12.691.000 roubles pour 1.199.000 wedros d'alcool absolu; il a reçu, en 1895, sous le régime du monopole, 16.739.081 roubles pour 1.180.000 wedros d'alcool absolu. La consommation a légèrement décru comme quantité, mais les recettes ont progressé d'environ 30 p. 100.

Notons que l'administration du monopole russe s'entend au trafic de l'acool. Elle doil l'amélioration de ses recettes au bon marché de ses produits. Elle varie ses prix suivant le degré d'épuration des alcools (les moins purs sont pour le peuple) et suivant la pauvreté ou la richesse de telle ou telle région; elle vend en bouteille de l'eau-de-vie médiocrement épurée, très inférieure à notre alcool de commerce français, au point de vue des impuretés qu'elle contient.

Cette eau-de-vie du monopole, qui est de consommation générale, se livre aux amateurs à un prix très modique, qui représenterait quatre centimes un quart par petit verre de deux centilitres et demi et elle se contente d'un bénéfice d'un demi centime par petit verre. C'est ainsi que l'administration russe réalise un boni de 8 millions de francs au milieu d'une population de 10 millions d'habitants, ce qui représente 0.80 par tête. 2.845 débits officiels ont rempiacé, dans ces gouvernements les 7.109 cabarets d'autrefois, sans qu'on ait pa constater le moins du monde une diminution quelconque de l'alcoolisme.

Avant le monopole, l'ensemble des ventes donnait une moyenne annuelle de 2.066 litres d'accol par cabaret; il a donné, en 1895, une moyenne de 5.092 litres dans les établissements officiels. Des épiciers, des fruitiers, des restaurants autorisés font aussi le trafic de l'alcool.

Les bonnes intentions n'ont point manqué aux organisateurs du monopole, et les précautions contre les tentations ont été multipliées par eux. Point d'alcool consommé sur place, plus de cabarctiers libres et joyeux; rien que des employés corrects, graves derrière leurs guichets, et débitant leur alcool avec une impassibilité parfaite, sans aménité aucune, sans pousser d'une façon quelconque à la consommation. Résultat final : une aggravation de l'alcoolisme.

Un correspondant de Horodko, petite ville du gouvernement de Vitebsk, écrit à un journal de Saint-Pétersbourg :

« Dans la rue où se trouve le bureau de l'État, une foule de buveurs et de longues files de chariots empéchent toute circulation. On y transporte les bouteilles par centaines, et l'eau-de-rie est ingurgitée sans l'aide de verres. Un coup sec habilement donnée fait sauter le bouchon... Le père, la mère, les enfants, tout le monde boit, la bouteille collée aux lèvres, et l'on boit bien plus qu'avant l'introduction du monopole; car l'eau-de-vie de l'État est à bon marché, d'un goût agréable et non mélangée d'eau... etc. »

Mêmes orgies dans la grande rue de Kiew :

«Autour des bureaux, écrit un autre correspondant, s'établissent des gargotiers, des burears remplissent les boutiques voisines; en un mot, l'atmosphère du cabaret, renfermée autrefois et retenue dans l'enceinte de l'établissement, gagne et remplit aujourd'hui tout le quartier avoisinant. »

Ainsi les marchands d'alcool ont été inutilement changés et remplacés par des fonctionnaires. Les clients sont restés les mêmes, aussi épris d'alcool qu'avant le monopole; ils n'y ont rien gagné que de payer plus cher.

C'est ce qui se passerait aussi en France, mais une observation s'impose comme conclusion, pour prévenir les rapprochements intéressés, autant qu'absurdes, des disciples de M. Algiave.

La Russie ne produit, par tête d'habitant, que trois litres de vin, généralement consommés sur place et trois litres de bière; elle n'est donc n'y paralysée ni génée dans sa tentative par la nécessité de concilier les intérêts contradictoires que fait naître en France la variété des boissons. Du moment où ces conditions favorables laissent place aux déceptions que la presse enveréenne signale constamment à propos des débuts du monopole en Russie, on doit se demander ce qu'it adviendrait en France de cette mesure et comment on éviterait ici la concurrence que les boissons alcooliques de toute nature ne manqueraient pas de faire à l'alcool du monopole.

Relèvement du prix de vente des spécialités (1). — 5,000 pharmaciens avaient adhéré au principe de la combinaison devant avoir pour effet le relèvement du prix de la spécialité pharmaceutique; le jour où l'adhésion au principe a dû se transformer en adhésion définitive, près de 1,000 défections se sont produites et il ne s'est plus rencontré que 4,150 confrères disposés à signer les engagements qui leur avaient été adressés. A quoi doit-on attribuer ces défections? Tout d'abord, il s'est trouvé un certain nombre de pharmaciens qui, mécontents de la clause relative à la vente des similaires, ont espéré jusqu'au dernier moment que cette clause disparattrait des contrats; ceux-là se faisaient de vaines illusions, car il leur avait été dit, dès le principe, lors du précédent referendum, que le traité définitif serait conçu dans les mêmes termes que le projet qui leur était soumis. D'autres ont mal compris la portée de l'engagement qu'ils prenaient au sujet des similaires. Quelques-uns se sont appliqués à prévoir tous les abus, toutes les difficultés d'application qui pourraient se produire dans la pratique et ont préféré s'abstenir immédiatement plutôt que de tenter une expérience d'une année et d'attendre qu'on eût pu remédier aux imperfections qui se seraient révélées.

Enfin, un certain nombre ont suivi les conseils qui leur avaient été donnés par certains Syndicats pharmaceutiques, qui étaient hostiles à toute entente avec les spécialistes et qui ont fait campagne pour recommander aux pharmaciens de refuser la signature qui leur était demandée.

Quoi qu'il en soit, c'est par un échec que s'est terminée la tentative de l'Association générale. Les 5,000 signatures exigées par les spécialistes n'ont pas été recueillies, et ces derniers, après avoir refusé de proroger jusqu'à la fin du mois le délai fixé au 15, ont repris leur liberté.

Nous regrettons personnellement de nous être donné inutilement le mal que nous nous sommés donné pour essayer de faire aboutir une réforme que beaucoup d'excellents confrères considéraient depuis longtemps comme très désirable.

Depuis que l'Association générale a dirigé ses efforts dans le sens d'une entente loyale avec les spécialistes, elle a fait, sans compter, les frais d'une campagne qui devait, à ses yeux, profiter au corps pharmaceutique, et elle a dépensé, de ce chef, une somme de 15,000 francs environ; en retournant les engagements signés par eux, les pharmaciens adhérents ont acquitté une légère contribution de 2 francs, qui a contribué à diminuer l'importance du sacrifice fait par sa caisse, qui est malheureusement assez médiocrement pourvue; les sommes qu'elle a reçues de ce chef combleront à peine la moitié de sa dépense totale.

L'aspidiote pernicieux. — La Société des Agriculteurs de France, émue de la nouvelle de la possibilité de l'importation de l'aspidiote pernicieux par le moyen des plantes et des fruits verts importés d'Amérique, à la suite de l'importation qui en a été faite en Allemagne, et des mesures de protection que celle-ci a cru devoir prendre pour ses propres vergers, a émis un vœu téridant à l'établissement de mesures de protection pour les cultivateurs et agriculteurs français. Elle a demandé qu'il soit fait une inspection minutieuse des envois de plantes vivantes, d'emballages de végétaux frais, de barils ou de boltes, et surtout, de fruits frais d'origine américaine, dans les ports des côtes occidentales de la France, pour empêcher l'importation de fruits ou végétaux contaminés. Elle a demandé aussi que le service entomologique de l'institut agronomique « fasse entendre un cri d'alarme » à la première invasion de l'aspidiote « ou de ses congénères » sur le sol français; enfin, elle demande que la frontière du nord, sur la Belgique, soit aussi surveillée au point de vue spécial dont il s'agit. Il est certain que nous n'avons aucun besoin de voir s'acclimater chez nous l'insecte déprédateur, et après ce que nous avons dit de ses facultés d'expansion aux États-Unis, après le fait constaté que l'aspidiote a été trouvée en Allemagne sur des fruits en provenance des États-Unis, il est certain aussi que l'importation de l'insecte chez nous est chose très possible. Toutefois, il est bon de faire observer que les risques sont moindres pour nous que pour les Allemands : relativement à ces derniers, nous n'importons qu'une très petite quantité de fruits américains.

Les dangers des vins de coca. — M. Snow, de Bournemouth, a dénoncé, dans un discours à la Société britannique de balnéologie, les dangers qui résultent de l'énorme consommation des vins de coca. Ces dangers ne sont pas en effet limités aux malades et aux convalescents: ils atteignent toutes les classes de la Société, et les femmes et les enfants sont les principales victimes. Tous les vins examinés par M. Snow étaient fortement alcooliques; ils marquaient de 18 à 30 p. 100 d'alcool. D'autre part, ils sont fabriqués, soit avec des feuilles, soit avec des extraits liquides de coca. Quelques-uns mêmes contiennent simplement du chlorhydrate de cocaine.

Les dangers de telles drogues sont nombreux; non seulement le consommateur acquiert le goût de l'alcool, mais encore il devient victime de ce que M. Erlenmeyer nomme le troisième fléau de l'humanité, à savoir le cocaïnisme. Les premiers effets sont légers et passent inaperçus, mais peu à peu le cocaïnomane devient nerveux, il tremble, il perd le sommeil et l'appétit; et finalement il échoue dans la neurasthénie.

Les vins de coca, comme beaucoup de vins médicamenteux, sont consommés par des personnes qui se considèrent comme des abstentionnistes complets, et il n'est pas rare d'entendre une mère de famille, qui prétend interdire tout stimulant à ses enfants, dire qu'elle leur donne matin et soir un verre de vin de coca.

Un Document.— Le général Gallieni à M. le D' Legrain. « Je vous remercie profondément de la démarche, que vous avez bien voulu faire auprès de moi et je serai très heureux de compter parmi les membres honoraires de votre société. Il m'a été permis de participer, depuis vingt cinq ans, aux expéditions et entreprises qui nous ont valu notre nouvel empire colonial du Soudan, du Tonkin et de l'Iudo-Chine. J'ai pu me rendre compte, à la suite de cette longue expérience de nos guerres coloniales, que la privation des boissons spiritueuses était peut-être, sous les climats tropicaux, la cause la plus essentielle du maintien de nos forces physiques et morales. G'est ainsi qu'en ce qui me concerne, j'ai été amené à ne plus boire que de l'eau et ce breuvage, je l'ai employé dans toutes les circonstances, quelle que fut souvent l'apparence impure qu'il pouvait avoir : c'est ainsi que j'ai bu également de l'eau prise dans les marais boueux du Soudan ou dans les rizières du Tonkin. Ici même, malgré la mauvaise réputation qu'a l'eau de Tananarive, je ne la mélange jamais avec aucun autre liquide. Je puis dire en somme, que je ne me suis jamais mal trouvé de ce régime, etc. »

Le général a pris l'arrêté suivant :

Nul ne peut vendre au détail des boissons alcooliques qu'elles qu'elles soient à consommer sur place, s'il n'est muni d'une autorisation, appelée licence, émanant des autorités locales.

Les restaurateurs, hôteliers ou aubergistes, pauvent cumuler avec leur commerce, soit dans le même local, soit dans des locaux communiquants, la vente au détail des boissons alcooliques. Ce cumul est interdit avec tout autre genre de commerce.

L'autorisation de gérer ne sera en aucun cas accordée à des indigènes.

Tananarive, le 29 janvier 1898.

Le caoutchouc à Madagascar. — La Revue des Cultures coloniales donne des renseignements intéressants sur l'exploitation du caoutchouc à Madagascar. Une partie de ce caoutchouc provient d'une liane, qui a souvent 40 mètres de long, sur 2 centimètres de diamètre; d'autres lianes, du reste, en fournissent aussi, mais de qualité inférieure. La récolte s'en fait dans des conditions déplorables : les indigènes partent par bandes de cinq ou six, avec une hache, de l'acide sulfurique ou des citrons, du riz, des marmites. Ils s'enfoncent dans la forêt, jusqu'à ce qu'ils aient découvert le Vahy, — car tel est le nom local de la liane. Its le découpent alors en fragments de deux pieds de long, et font couler le suc dans la marmite; quelques gouttes d'acide, ou de jus de citron, font coaguler la matière précieuse. Une fois une liane exploitée, des racines à la pointe extrême, on passe à une autre. La plante est tuée, et elle ne peut reprendre vie. Les lianes disparaissent donc rapidement.

L'exploitation des arbres, qui fournissent le reste du caoutchouc, n'est pas moins imprévoyante structrice. A ce compte, on aura vite suit d'exterminer ces végétaux si utiles, et il serait besoin de réglementer le mode d'exploitation.



